

Rasterkraftmikroskopie zur elektrischen Charakterisierung von innovativen Bauelementen und Nanostrukturen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys., Dipl.-Ing. Klaus-Dieter Katzer
aus Duisburg

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Gerd Bacher

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Franz-Josef Tegude

Tag der mündlichen Prüfung: 24.04.2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen zur Rasterkraftmikroskopie	7
2.1	Das Prinzip der Rasterkraftmikroskopie (RKM)	7
2.1.1	Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe zur Topographieabbildung	9
2.1.2	Detektionsverfahren zur Messung der Cantileverauslenkung	14
2.1.3	Betriebsmoden zur Topographieabbildung	16
2.1.3.1	Der Kontaktmodus	16
2.1.3.2	Der Nicht-Kontaktmodus	18
2.2	Das Prinzip der elektrischen Rasterkraftmikroskopie (EKM)	24
2.2.1	Wechselwirkungskräfte zwischen Sonde und Probe	24
2.2.1.1	Elektrostatische Kräfte und Kapazität bei Metallen	25
2.2.1.2	Spitze-Probe-Gesamtkapazität bei Halbleitern	27
2.2.2	Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)	30
2.2.2.1	Das Kelvin Prinzip bei Metallen	30
2.2.2.2	Das Kelvin Prinzip bei nicht-vorgespannten Halbleitern	32
2.3	Die Messmethoden bei der Kelvin Probe Force Microscopy	38
2.3.1	Das Messprinzip bei der KPFM	38
2.3.2	Messverfahren zur Bestimmung der Austrittsarbeit ϕ_{surf}	41

2.3.3	Messverfahren zur Bestimmung des Spannungsabfalls bei Halbleiterleuchtdioden im Betriebszustand	43
2.4	Nanoprobung mit dem RKM	47
2.4.1	Messmethode beim Conductive Probe-AFM	48
3	Aufbau eines KPFM und eines CP-AFM und deren Leistungsfähigkeit	51
3.1	Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)	52
3.1.1	Aufbau eines KPFM an einem Non-contact-AFM	52
3.1.2	Erweiterung des KPFMs zur Messung des Spannungsabfalls bei HL-Dioden	54
3.1.3	Verwendete Messspitzen für die KPFM	56
3.1.4	Leistungsdaten des realisierten KPFMs	58
3.1.4.1	Reaktionszeit des KPFMs	59
3.1.4.2	Minimale Spannungsauflösung	62
3.1.4.3	Ortsauflösung	65
3.1.4.4	Grenzen der KPFM bei Experimenten an LEDs unter Betriebsbedingungen	69
3.2	Conductive Probe-Atomic Force Microscopy (CP-AFM)	72
3.2.1	Entwicklung eines Conductive-Probe-AFM (CP-AFM)	72
3.2.2	Auswahl geeigneter Messsonden für das CP-AFM	74
3.2.3	Stromauflösung und minimal notwendige Auflagekräfte	76
4	Elektrische Charakterisierung von Nanoparticle coated Microcrystals	81
4.1	Einführung	81
4.2	Der Nanoparticle Coated Microcrystal	84
4.3	Probenvorbereitung	88
4.4	Untersuchungen der NCCs mittels KPFM und CP-AFM	90
4.4.1	Bestimmung der Oberflächenpotenziale der NCC via KPFM	90
4.4.1.1	Kalibrierung der Messsonden	90

4.4.1.2	KPFM-Messergebnisse an den NCCs	93
4.4.2	Leitfähigkeitsexperimente an NCCs mit dem CP-AFM	102
4.4.2.1	CP-AFM-Messergebnisse von NCCs	102
5	KPFM an $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$-Leuchtdioden	109
5.1	Die $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ -Multi-Quantum-Well-LED	111
5.2	LED-Probenpräparation für das KPFM-Experiment	116
5.3	Bestimmung der Modulationsamplitude U_{Mod} für halbleiterbasierte Proben	118
5.4	Spannungsabfall an den Heterostruktur-Schichten	
	einer $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ -LED	125
5.4.1	Messung bei konstanter Diodenspannung	125
5.4.2	Simulationsrechnungen zum lokalen Spannungsabfall	134
5.4.3	Messung bei konstantem Diodenstrom	139
6	Zusammenfassung	143
A	Anhang	147
A.1	Benutzte physikalische Größen und Abkürzungen	147
A.1.1	Physikalische Größen	147
A.1.2	Chemische Formelzeichen und Abkürzungen	153
A.1.3	Kurzbezeichnungen	154
A.2	Modifiziertes Lennard-Jones-Modell: Kugel über einer planaren Ebene . .	155
A.3	Lösung Bewegungsgleichung des Cantilevers im Nichtkontaktmodus	156
A.4	Abstandsabhängigkeit der van-der-Waals- und der elektrostatischen Kräfte	161
A.5	Das Design des Kelvin-Reglers	162
A.6	Widerstandsberechnung des Cantilever-Systems	165
A.7	Simulationsparameter der AlGaInP -LED für SimWindows	167
	Literaturverzeichnis	171
	Adressenverzeichnis	193

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Einführung des Computers hat sich die Welt des technologischen Fortschritts für die Menschheit gravierend verändert. In keinem Industriezweig ist der Computer mehr wegzudenken und in fast jedem Haushalt existieren Geräte die einen Mikrocontroller enthalten, der so manche komplexe Ablaufprozesse automatisiert und damit den Bedienkomfort steigert. Mit zunehmendem Automatisierungsgrad dieser Anlagen steigt auch die Komplexität und der Leistungsanspruch an diese Systeme. Dementsprechend formulierte Gordon E. Moore 1965 (modifiziert: 1975) das nach ihm benannte berühmte *Moore'sche*-Gesetz, das besagt, dass alle 18 bis 24 Monate die Packungsdichte der Transistoren bei gleichzeitiger Halbierung der Chipgrundfläche verdoppelt wird [1, 2]. Diese empirische Vorhersage von Moore hat eine Konsequenz auf die Strukturgröße nach sich gezogen und ist seit mehr als 40 Jahren das Paradigma der Halbleiterindustrie. Der aktuelle Standard bei der Strukturgröße im Chip liegt bei 65nm und wird demnächst auf 45nm schrumpfen [3]. Laut Roadmap-Prognose der ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) soll die Größe der Strukturen in den nächsten 12 Jahren auf 18nm sinken [4]. Der Weg von der Mikroelektronik zur Nanoelektronik hat sich damit vollzogen.

Eine ähnliche Entwicklung ist auch in der Optoelektronik zu beobachten, bei der die Leuchteffizienz der Halbleiter-Leuchtdioden (HL-LED) aufgrund abnehmender Schichtdicken und Chipflächen immer weiter gesteigert wird [5]. Eine wichtige Rolle spielt die Auswahl geeig-

neter Schichtmaterialien, um die Leistung der HL-Laser und HL-LEDs zu steigern. Schon heute verdrängen superhelle LEDs immer mehr die herkömmlichen Leuchtmittel wie die Glühlampen und die Leuchtstoffröhren, da sie ihnen bzgl. Energieverbrauch und Lebensdauer überlegen sind [6].

Aus dieser Sicht ist der Trend des naturwissenschaftlichen und technologischen Fortschritts geprägt vom Verständnis immer kleiner werdender Strukturen und dementsprechend dazu hat sich in den letzten Jahren in der Forschungslandschaft ein Wandel vollzogen. Eine neue wissenschaftliche Disziplin ist hierbei in Erscheinung getreten und wird *Nanotechnologie* genannt. Sie ist mittlerweile aus der Domäne der Physik, Chemie und Biologie herausgewachsen und hat sich zu einer ernsthaften eigenständigen Wissenschaftsdisziplin entwickelt. Die traditionellen Grenzen klassischer Fächer wie der Physik, Chemie, Biologie und Technik verschwimmen immer mehr. Forschungsschwerpunkt dieser Disziplin sind Strukturen in der Größenordnung von einem bis einige hundert Nanometer (10^{-9}m). Das Arbeitsgebiet der *Nanotechnologie* ist breit gefächert, es umfasst die Grundlagenforschung, die Nanostrukturtechnik bis hin zur praktischen Anwendung und die Nanofabrikation. Alle diese Teilgebiete der *Nanotechnologie* sind eng miteinander verflochten. Während die Grundlagenforschung sich mit der Beschreibung entdeckter Phänomene befasst, widmet sich die Nanostrukturtechnik der Herstellung von Nanostrukturen wie auch Anwendbarkeitsstudien der Nanostrukturen. Dem Teilgebiet der Nanofabrikation obliegt die Aufgabe, kommerzielle Herstellungs- und Chipfertigungsmethoden für die Nanostrukturen zu entwickeln. Bei der Herstellung von Nanostrukturen werden zwei Methoden unterschieden, die *Top-Down*- und die *Bottom-up*-Technik. Der Unterschied der beiden Technologien besteht darin, dass bei der *Top-Down*-Technik funktionale Nanostrukturen durch Strukturierung der im Vorfeld auf Substratträger abgeschiedenen Funktionsschichten hergestellt werden, während man bei der *Bottom-up*-Technik den umgekehrten Weg beschreitet. Letztere nutzt dabei die Eigenschaft der *Selbstorganisation* der Nanomaterialien aus, die heute noch weitgehend am Anfang ihrer Entwicklung steht.

Für die Erforschung nanostrukturierter Materialien sind geeignete Werkzeuge mit inhärent hohem Auflösungsvermögen nötig. Der Weg hierfür wurde auf revolutionäre Weise mit der

Erfindung des Rastertunnelmikroskops durch Gerd Binnig und Heinrich Rohrer [7, 8, 9, 10] und mit der Erfindung des Rasterelektronenmikroskops durch Ernst Ruska, Max Knoll und Bodo v. Borries [11] geebnet. Für diese Forschungsleistungen wurden Binnig, Rohrer und Ruska 1986 mit dem Nobelpreis der Physik geehrt.

Die Rastertunnelmikroskopie ist eine Untergruppe der Rastersondenmikroskopie, die sich mittlerweile um die Untergruppen der Rasterkraftmikroskopie (RKM) [12] und die optische Nahfeldmikroskopie [13, 14] erweitert haben. Diese Untergruppen unterscheiden sich einzig allein in ihrer Art der Wechselwirkung zwischen der Sonde und der Probe. Unter den Rastersondenmikroskopen ist das Rasterkraftmikroskop am weitesten verbreitet. Die heutzutage zur Verfügung stehenden Methoden sind mannigfaltig. Einige Beispiele dafür sind die Atomkraftmikroskopie, die elektrische Rasterkraftmikroskopie, die magnetische Rasterkraftmikroskopie und die leitfähige Atomkraftmikroskopie. Aus diesem Grund kann die hier vorgestellte Arbeit auch nur einen Teil aus der Vielzahl der in letzter Zeit entstandenen Arbeiten herausgreifen. Sie befasst sich mit der Möglichkeit, mit Hilfe der RKM neuartige Materialien und Bauelemente auf ihre elektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Zwei Techniken wurden in dieser Arbeit eingesetzt: Die Kelvin-Probe Force Microscopy (KPFM) und die Conductive Probe-Atomic Force Microscopy (CP-AFM).

Die KPFM ist eine Weiterentwicklung der elektrischen Rasterkraftmikroskopie, bei der die Messung der lokalen Kontaktpotenzialdifferenz (CPD) zwischen dem Messspitzenmaterial und dem Probenmaterial durch die Kompensation der CPD nach dem *Kelvin-Prinzip* erfolgt [15]. Aufgrund sehr feiner Messspitzen können mit dieser Technik lokale Austrittsarbeiten bzw. Oberflächenpotenzialverteilungen von Metall- bzw. Halbleiterproben [16, 17] und dünner Filmschichten [18] mit sehr hoher lateraler Auflösung bestimmt werden. Ebenso konnte mit KPFM das Dotierungsprofil eines MOS-FETs [19] aufgezeichnet werden. In anderen Arbeiten wurde das Verhalten einer vorgespannten Laserdiode [20, 21] und Leuchtdiode (LED) [22, 23] sowie eines nicht-vorgespannten und vorgespannten pn-Übergangs [24, 25] mit der KPFM studiert. Die KPFM wurde auch erfolgreich zur Erforschung der Oberflächenpotenziale von nanostrukturierten Molekülen eingesetzt [26, 27].

Die CP-AFM-Technik basiert auf einem Kontakt-AFM und wurde ursprünglich zur Mes-

sung der lokalen Stromdichteverteilung entwickelt, speziell für die Dickenmessung dielektrischer Oxidschichten auf Halbleiter [28, 29]. Hierfür werden hochleitfähige und gegen Abrieb widerstandsfähige Messspitzen benutzt. Mit einer leicht modifizierten CP-AFM-Technik konnten auch hochempfindliche Moleküle bzw. molekülverlinkte Nanopartikel auf ihre Leitfähigkeit untersucht werden, indem das CP-AFM als Nanoprober zur Aufzeichnung lokaler Strom-Spannungskennlinien genutzt wird [30, 31, 32, 33].

Die hier vorgestellte schriftliche Ausarbeitung gliedert sich insgesamt in sechs Kapitel, die im folgenden kurz vorgestellt werden.

In Kapitel 2 werden im Wesentlichen die für diese Arbeit relevanten Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie beschrieben. Dabei wird ausführlich auf die Methodik des Nichtkontaktbetriebs der RKM eingegangen. Ebenso wird hier das Kelvin-Prinzip sowohl für Metalle als auch für Halbleiter und die verwendeten Messmethoden erläutert.

Die gerätetechnische Realisierung der in dieser Arbeit aufgebauten RKM-Messsysteme und deren Leistungsvermögen werden im Kapitel 3 vorgestellt.

Der erste Hauptteil dieser Arbeit befasst sich mit einem neuartigen Materialsystem, dem *Nanoparticle Coated Microcrystal* (NCC) aus der Welt der selbstorganisierenden Strukturen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte der NCC auf seine Eignung als elektronischer Baustein für die zukünftige Nanoelektronik untersucht werden. Der NCC besteht aus einem hochisolierenden Mikrokristallkern, dessen Oberfläche mit Nanopartikeln bedeckt ist. Die Arbeiten wurden in Kooperation mit drei EU-Partnern aus Griechenland [Inst1], England [Univ1] und Schottland [Univ2] im Rahmen eines EU-Projektes namens “ESCHER“ durchgeführt. Von unserem Partner aus Griechenland wurden die NCCs in V-Gräben bzw. zwischen “Near-gap“-Elektroden erfolgreich elektrisch charakterisiert [34, 35, 36]. Ähnlich erfolgreiche Experimente mit NCCs auf “Interdigital“-Strukturen wurden an der Universität Duisburg-Essen vom Lehrstuhl der *Halbleitertechnologie* durchgeführt [37, 38]. Bei all diesen Experimenten konnten nur Aussagen über die elektrischen Eigenschaften für ein Ensemble von NCCs gemacht werden. Es war deshalb von Interesse, welche elektrischen Eigenschaften ein einzelner NCC besitzt, letztendlich sollten mit den NCCs unterschiedlicher Zusammensetzung nach der *Bottom-up*-Methode elektronische Schaltkreise konstruiert

werden. Deswegen befasst sich Kapitel 4 mit der elektrischen Charakterisierung einzelner NCCs mit Hilfe der RKM. Die RKM ist aufgrund ihrer Konzeption ein ideales Werkzeug einzelne NCCs, die sich nach dem Zufallsprinzip auf Substratoberflächen abgelegt haben, aufzufinden und gezielt auf ihre elektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Eingesetzte Messinstrumente waren die Kelvin-Probe Force Microscopy (KPFM) und die Conductive Probe-Atomic Force Microscopy (CP-AFM). Diese RKM-Systeme mussten im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und aufgebaut werden, da das vorhandene RKM-System auf die kontaktlose Fehler-Analyse hochintegrierter Schaltbausteine ausgelegt war [39, 40].

Der zweite Hauptteil dieser Arbeit wird in Kapitel 5 vorgestellt. Es präsentiert eine mit Hilfe der KPFM durchgeführte Spannungsabfallanalyse quer zu den Heterostruktur-Schichten einer superhellen AlGaInP-LED. Diese Messmethode bietet die Möglichkeit Halbleiter-Schichtsequenzen auf parasitäre Spannungsabfälle hin zu untersuchen und somit das Schichtsystem zu optimieren. Das Verfahren beruht auf einer von Lévêque *et al.* vorgeschlagenen Messmethode, die vom Autor selbst an einer GaAlSbAs/GaSb-Heterostruktur-Laser-Diode getestet wurde [20]. Ebenfalls wurde diese Methode in einer anderen Arbeit zum Studium des Spannungsabfalls an einer Hochleistungslaserdiode auf InGaAs/AlGaAs/GaAs-Heterostruktur-Basis angewendet [21]. Die Schwierigkeit dieser bisherigen Arbeiten war, dass entweder die angelegte Diodenspannung nicht reproduziert werden konnte oder der größte Teil der angelegten Diodenspannung außerhalb der sogenannten aktiven Schicht der Laserdiode abfiel [20]. Durch eine entsprechende Wahl der Mikroskopparameter konnte hier diese Schwierigkeit umgangen werden. Exemplarische Resultate der Spannungsanalyse an superhellen AlGaInP-LEDs werden neben deren Beschreibung und der Präparation in diesem Kapitel vorgestellt.

Abgeschlossen wird diese Dissertation mit einer Zusammenfassung in Kapitel 6 sowie Anhang und Literaturverzeichnis.

Kapitel 2

Grundlagen zur Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (RKM) ist aufgrund ihrer inhärenten hohen Leistungsfähigkeit bzgl. Ortsauflösung als Messinstrument zur Charakterisierung neuartiger Materialien auf der Nanometerskala nicht mehr wegzudenken. Zu diesen leistungsfähigen Messsystemen zählen auch die in dieser Arbeit eingesetzten Techniken der Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) und der Conductive Probe-Atomic Force Microscopy (CP-AFM).

In diesem Kapitel sollen zunächst die für das weitere Verständnis wesentlichen Grundlagen über die Rasterkraftmikroskopie vermittelt werden. Aufbauend auf diesen Grundlagen kann dann das Prinzip der elektrischen RKM, die auch die KPFM und die CP-AFM beinhaltet, näher erläutert werden. Dabei werden auch die in der elektrischen Rasterkraftmikroskopie vorherrschenden Verhältnisse zwischen der Spitze und dem Halbleiter näher spezifiziert.

Darüber hinaus werden in separaten Abschnitten die in dieser Arbeit angewandten Messmethoden der KPFM und CP-AFM vorgestellt.

2.1 Das Prinzip der Rasterkraftmikroskopie (RKM)

Die Rasterkraftmikroskope sind in erster Linie für die Metrologie von Probenoberflächen entwickelt worden. Im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop, dessen Messspitze starr an eine Rastereinheit eingebaut ist, besteht der Messsensor eines RKM aus einem Trägerkör-

per mit einem flexiblen Balken, dem Cantilever, an dessen frei beweglichem Ende eine sehr feine Messspitze befestigt ist (siehe Abb. 2.1a)). Diese Messspitzen haben in der Regel sehr kleine Spitzenradien, die, abhängig von dem Herstellungsverfahren und der Wahl des Beschichtungsmaterials, zwischen 25nm bis 200nm variieren. Eine typische RKM-Messspitze mit einem Spitzenradius von 50nm ist in Abb. 2.1b) abgebildet. Je nach Art der Anwendung bewirken unterschiedliche Kräfte, die am unteren Ende der Messspitze angreifen, eine Auslenkung des Cantilevers. Ausgewertet werden kann diese Auslenkung mittels einer optischen Detektoreinheit. Aufgrund der Gültigkeit des Hook'schen Gesetzes ist die an die Messspitze angreifende Kraft \vec{F} für kleine Auslenkungen Δz proportional zu Δz und kann durch die Gleichung

$$\vec{F} = -D \cdot \vec{\Delta r} = -D \cdot \Delta z \vec{e}_z \quad (2.1)$$

ausgedrückt werden, wobei der Proportionalitätsfaktor D der Federkonstante in Nm^{-1} entspricht. Unterschieden wird je nach Anwendung zwischen kurz- und langreichweitigen Kräften. Charakteristisch für die kurzreichweitigen Kräfte sind die Hard-Core-Kräfte (s. Kap. 2.1.1), während die van-der-Waals-Kräfte und Kräfte elektrischen und magnetischen Ursprungs zu den langreichweitigen Kräften zählen. Abhängig von der o.g. Art der Wechsel-

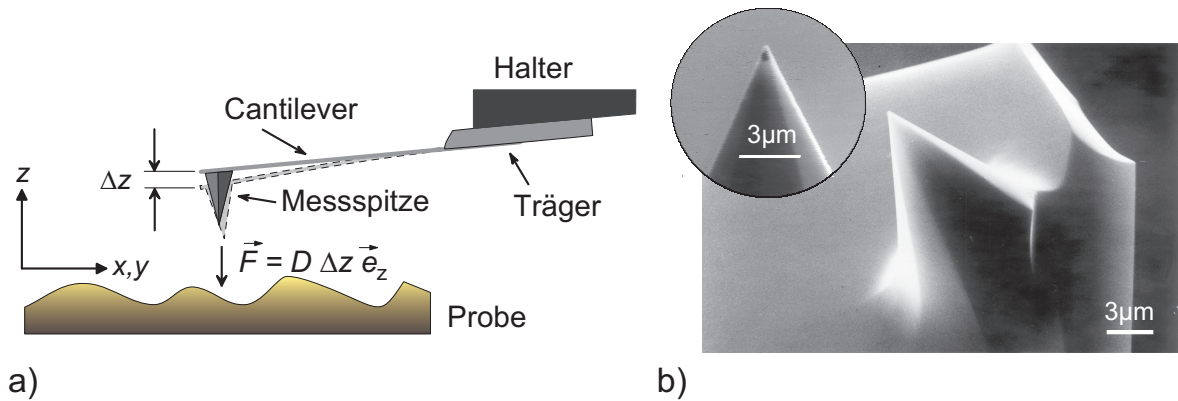


Abbildung 2.1: RKM-Messsondensystem: a) Schematischer Aufbau einer RKM-Messsonde. b) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer RKM-Messsonde: Sensortyp: NSC 14 von MikroMasch mit einem nominellen Spitzeradius von $R_{\text{tip}} < 50 \text{ nm}$. [Comp1]

wirkungskräfte haben sich unterschiedliche Anwendungsmethoden des RKM herauskristallisiert, die sich in drei große Gruppen unterteilen lassen: Atomkraftmikroskopie, elektrische Rasterkraftmikroskopie und magnetische Rasterkraftmikroskopie.

Im nachfolgenden Abschnitt wird zunächst detaillierter auf Kräfte eingegangen, die für die topologische Abbildung der Probenoberfläche relevant sind und erläutert mit welchen Betriebsarten mit dem RKM die Probentopographie aufgezeichnet werden kann.

2.1.1 Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe zur Topographieabbildung

Führt man zwei Probenkörper genügend nahe an ihre Oberflächen heran, so erfahren sie Nahfeldkräfte, die je nach Abstand unterschiedliche Ursachen haben. Sie sind in ihrer Wirkungsweise entweder attraktiv oder repulsiv und beruhen auf interatomaren Wechselwirkungen. Diese Verhältnisse liegen auch zwischen der Spitze und der Probe vor und können zur Abbildung der Probentopographie ausgenutzt werden. Der Einfachheit halber kann diese Wechselwirkung mit dem empirisch gefundenen eindimensionalen Lennard-Jones-Modell beschrieben werden [42]. Es kombiniert den attraktiven und den repulsiven Beitrag der Nahfeldkräfte zu einer resultierenden vom Abstand abhängigen Gesamtkraft \vec{F}_{res}

$$\vec{F}_{\text{res}} = \vec{F}_{\text{rep}} + \vec{F}_{\text{attr}}, \quad (2.2)$$

wobei \vec{F}_{rep} der repulsive und \vec{F}_{attr} der attraktive Kraftbeitrag ist. Bei Abständen kleiner als 1 nm überwiegen die repulsiven Kräfte \vec{F}_{rep} , die auf die abstoßende Wechselwirkung der Elektronenorbitale der beteiligten Atome aufgrund des Pauli-Prinzips beruhen [43]. Häufig wird sie durch die empirisch gefundene Potenzform

$$\vec{F}_{\text{rep}} = \left(\frac{k_{\text{rep}}}{z^{13}} \right) \vec{e}_z \quad (2.3)$$

beschrieben. Diese Kraft ist sehr kurzreichweitig und verliert somit mit immer größer wer-

dendem Abstand z ($\propto z^{-13}$) rasch ihre Wirkung. In der Literatur werden diese Art von Wechselwirkungskräfte oft auch Hard-Core-Kräfte bezeichnet.

Oberhalb von 1nm gewinnen die attraktiven Kräfte \vec{F}_{attr} immer mehr an Bedeutung und können unter der Voraussetzung, dass sich Spitze und Probe sowie deren dünne Kontaminationsschichten nicht miteinander im Kontakt befinden, noch in Abständen von 100nm wirksam sein [44, 45]. Diese Art von Kräften wird in der Literatur häufig auch van-der-Waals-Kräfte $\vec{F}_{\text{v.d.W.}}$ genannt. Die Ursache der van-der-Waals-Kräfte ist nach Israelachvili [43] mannigfaltig. Formal setzt sie sich aus unterschiedlichen Beiträgen zusammen: (i) den Orientierungskräften, (ii) den Induktionskräften und den (iii) Dispersionskräften. Nach Hartmann sind diese Beiträge der attraktiven Teilkräfte additiv und können durch die Gleichung

$$\begin{aligned}\vec{F}_{\text{v.d.W.}} = \vec{F}_{\text{attr}} &= - \left(\frac{k_{\text{orient}} + k_{\text{ind}} + k_{\text{disp}}}{z^7} \right) \vec{e}_z \\ &= - \left(\frac{k_{\text{attr}}}{z^7} \right) \vec{e}_z\end{aligned}\tag{2.4}$$

beschrieben werden [44]. Das Minuszeichen im Ausdruck auf der rechten Seite ist Konvention und steht für den anziehenden Charakter der Kraft. Die Größen k_{rep} und k_{attr} sind materialspezifische Konstanten, die als Proportionalitätsfaktoren der abstoßenden und der anziehenden Kraftkomponenten zu verstehen sind. Zusammenfassend kann die resultierende Kraft durch die Gleichung 2.2

$$\vec{F}_{\text{res}} = \left(\frac{k_{\text{rep}}}{z^{13}} - \frac{k_{\text{attr}}}{z^7} \right) \vec{e}_z\tag{2.5}$$

berechnet werden. Sie zeigt qualitativ den in Abbildung 2.2 dargestellten abstandsabhängigen Kurvenverlauf. Für die Berechnung des Kurvenverlaufs wurde das von Sarid vorgestellte Modell einer Sphäre mit dem Radius R über einer planaren Ebene verwendet [42, 46]. Angenommen für die Spitze wurde eine Kugel mit dem Radius $R_{\text{tip}} = 50\text{nm}$ und für die materialspezifische Konstanten $k_{\text{rep}} = 4.5 \times 10^{-134}\text{Jm}^{12}$ und $k_{\text{attr}} = 3.6 \times 10^{-77}\text{Jm}^6$ (Modellrechnung s. Anhang A.2). Diese Simulation zeigt klar, dass der repulsive Kraftanteil \vec{F}_{rep}

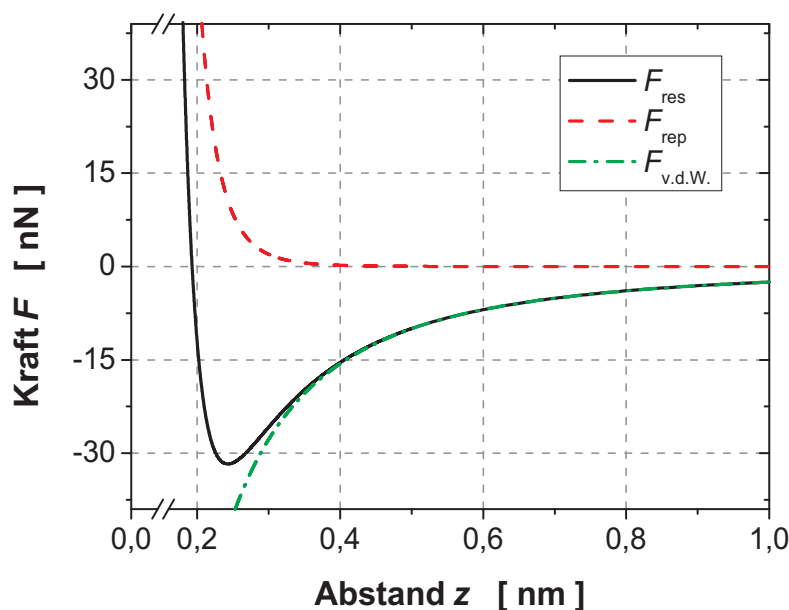


Abbildung 2.2: Verlauf der Nahfeldkraftwirkung auf die Messspitze nach Lennard-Jones für verschiedene Abstände z . Simulationsmodell einer Sphäre über einer planaren Ebene nach Sarid [42, 46]

(gestrichelte Kurve) rasch im Vergleich zur attraktiven van-der-Waals-Kraft $\vec{F}_{\text{v.d.W.}}$ (Strich-Punkt-Kurve) abnimmt. Dies führt dazu, dass die resultierende Kraft \vec{F}_{res} (durchgezogene Kurve) ein absolutes Minimum im Abstand $z = 0.24 \text{ nm}$ besitzt. D.h. an dieser Stelle ist die auf die Spitze wirkende attraktive Kraft maximal. Für Abstände $z < 0.24 \text{ nm}$ nimmt sie wieder rasch ab, da der repulsive Anteil in diesem Bereich immer dominanter wird. Im Abstand $z = 0.19 \text{ nm}$ vollzieht die Kurve \vec{F}_{res} einen Nulldurchgang, darunter sind die auf die Spitze wirkende Kräfte repulsiv. Physikalisch gesehen entspricht der Nulldurchgang der Kraft \vec{F}_{res} dem Punkt, an dem sich die Messspitze mit der Probe im mechanischem Kontakt befindet. Der Abstandsbereich oberhalb des Kraftminimums wird zur Probentopographieabbildung im dynamischen Nichtkontaktbetrieb genutzt (vgl. Kap. 2.1.3.2).

Wenn das RKM unter Normalbedingungen (Zimmertemperatur 20°C , 1 hPa) betrieben wird, muss mit einer weiteren Kraft gerechnet werden, die weitreichendere Konsequenzen auf die Messung hat als die oben genannten Kräfte \vec{F}_{rep} und $\vec{F}_{\text{v.d.W.}}$: -die Kapillarkraft

\vec{F}_{Kap} .

Für die Stabilität des Nichtkontakt-Betriebs unter Normalbedingungen ist die Kenntnis über diesen Einfluss auf die Spitze sehr wichtig. Bei einer relativen Feuchtigkeit zwischen 40-50% bildet sich im thermodynamischen Gleichgewicht an den Oberflächen der Probe und der Spitze durch spontane Kondensation ein dünner Wasserfilm aus. Wenn die Spitze sehr nahe an die Oberfläche herangeführt wird, können so diese Kontaminationsschichten miteinander in Kontakt geraten (siehe Abb. 2.3a)) und es entstehen attraktive Kapillarkräfte, die gegenüber den van-der-Waals-Kräften wesentlich dominanter sind. Deshalb werden RKM-Spitzen mit relativ kleinen Federkonstanten D schlagartig von der Kapillarkraft an die Oberfläche gezogen. Härtere Spitzen dagegen können der Kapillarkraft widerstehen, sofern deren Federkonstante D größer als der Kraftgradient der Kapillarkraft ist. Nach einer Modellüberlegung von Hartmann [47] gibt es für die Kapillarkraft folgende Abhängigkeiten für den Spitze-Probeabstand z :

$$\vec{F}_{\text{Kap}}(z) = \begin{cases} -2\pi \gamma_{\text{Kap}} R_{\text{tip}} \left(1 + \frac{R_{\text{tip}}}{R_{\text{tip}} + r_K} - \frac{z-d}{r_K} \right) \vec{e}_z & , \quad z \leq d \\ 4\pi \gamma_{\text{Kap}} R_{\text{tip}} \frac{r_K}{z-d-r_K} \vec{e}_z & , \quad d \leq z \ll R_{\text{tip}} \\ \pi \gamma_{\text{Kap}} R_{\text{tip}}^2 \frac{(z-d)^2}{r_K (2R_{\text{tip}} + z-d)^2} \vec{e}_z & , \quad z > d \end{cases} \quad (2.6)$$

dabei sind γ_{Kap} die Oberflächenspannung der Kapillare, R_{tip} der Spitzenradius, d die Dicke der Kontaminationsschicht und r_K der Kelvinradius der Kapillare. Der Kelvinradius r_K ist abhängig von der Umgebungstemperatur und dem relativen Dampfdruck $P/P_{\text{Sätt}}$ und wird durch die Kelvin-Gleichung

$$\frac{1}{r_K} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \sim T \ln\left(\frac{P}{P_{\text{Sätt}}}\right) \quad (2.7)$$

bestimmt, wobei r_1 und r_2 die Radien der Kapillare gemäß Abb. 2.3a) sind.

Um die Wirkungsweise der Kapillarkraft zu demonstrieren werden folgende Modellannah-

men gemacht: Spitzenradius $R_{\text{tip}} = 50 \text{ nm}$, Dicke des Wasserfilms $d = 3 \text{ nm}$. Die Dicke des Wasserfilms wurde hier willkürlich gewählt, da sie abhängig vom verwendeten Substratmaterial, der Temperatur und der relativen Feuchtigkeit stark variiert ($< 1 \text{ nm}$ bis 5 nm) [48]. Gemäß der Kraftgleichung 2.6 ergeben sich für die relativen Feuchtigkeiten 40%, 50% und 60% die in Abbildung 2.3b) gezeigten Abstandsabhängigkeiten der Kapillarkraft \vec{F}_{Kap} . Für kleine Abstände $z = 1\text{--}3 \text{ nm}$ nimmt die Kapillarkraft in ihrer Stärke näherungsweise linear mit zunehmenden Abstand z ab. Im Abstandsbereich zwischen $z = 3 \text{ nm}$ und $z = 20 \text{ nm}$ erreicht sie je nach Feuchtigkeit ihr Minimum bei 14 nm für 40%, bei 16 nm für 50% und bei 19 nm für 60%. Darüber hinaus, d.h. für größere Abstände ($z > 30 \text{ nm}$) nimmt sie wieder näherungsweise linear zu, da sich der Flüssigkeitsmeniskus wie ein “Gummiband“ zwischen der Spitze und der Probe verhält. Vergleicht man die Größenordnung der Kapillarkraft (bis 3-stelliger nN-Bereich) mit denen der van-der-Waals-Kraft (pN bis nN, durchgezogene Kurve in Abb. 2.3b)), so wird klar, dass die Kapillarkraft über alle Spitze-Probe-Abstände z dominiert. Dies ist für den Nichtkontaktbetrieb deshalb von besonderer Bedeutung, da

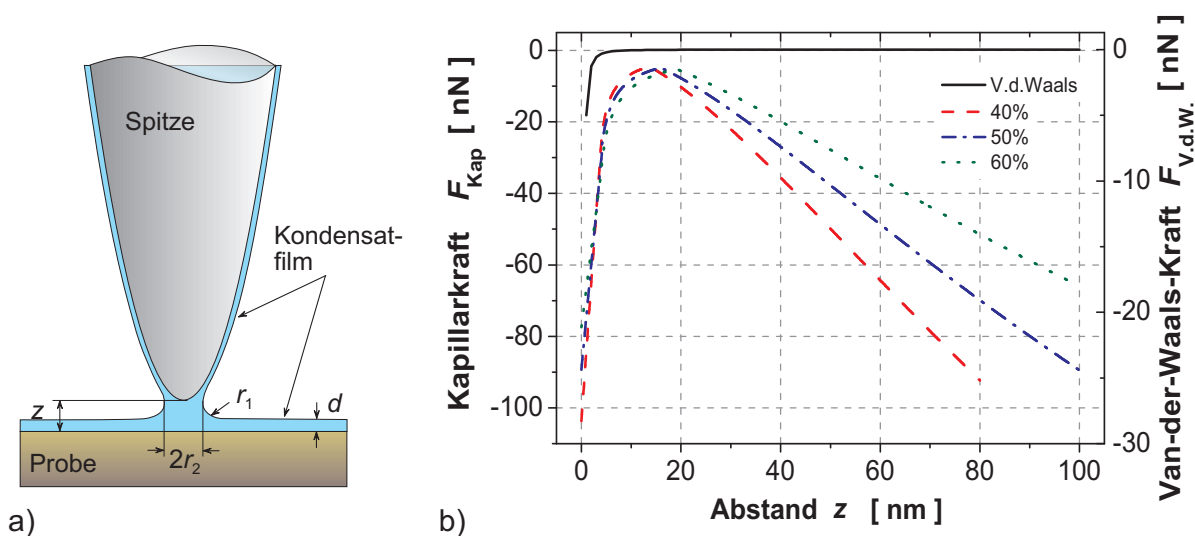


Abbildung 2.3: *Bildung einer Wasserbrücke zwischen der Spitze und der Probe aufgrund des Kapillareffekts. a) Modell zur Beschreibung der Kapillarbildung nach [47] b) Abstandsabhängigkeit der Kapillarkraft bei verschiedenen Umgebungsfeuchtigkeiten (siehe Text).*

die Mikroskopparameter (Dämpfung, Anregungsamplitude, Reglerparameter) so zu wählen sind, dass die Spitze mit dem Kontaminationsfilm nicht in Kontakt kommt, anderenfalls steigt die Dämpfung der resonant schwingenden Sonde schlagartig an und das Topographie-Regelkreissystem versucht aufgrund der niedrig eingestellten Dämpfung immer wieder den Kontakt mit dem Kontaminationsfilm zu lösen. In der Literatur gibt es auch Berichte, bei denen sich die Spitze mit dem Wasserfilm im Kontakt befindet und ihn nicht verlässt. Hierbei schwingt der um die Spitze gebildete Meniskus mit [49]. Diese Messmethode kann nur unter der Voraussetzung angewendet werden, wenn ein homogener Wasserfilm über der gesamten Rasterfläche vorliegt [48] und keine ausgeprägten Proben topographien vorliegen. Eine ausführliche theoretische Behandlung der van-der-Waals- und der Kapliarkräfte unter Einbeziehung der Spitzengeometrie ist in [47] zu finden.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden die Mikroskopparameter so eingestellt, dass sich keine Wasserbrücke zwischen der Messspitze und der Probe bilden kann.

2.1.2 Detektionsverfahren zur Messung der Cantileverauslenkung

Heutzutage gibt es verschiedene Techniken die Auslenkung des Cantilevers zu messen. Diese Verfahren lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen: in optische und in nicht-optische Messsysteme. Bei den nicht optischen Systemen sind passive (piezoresistive Geber) oder aktive Sensoren (piezoelektrische Geber) in den Cantilever integriert [50, 51, 52]. Bei den optischen Detektionverfahren gibt es ebenfalls verschiedene Methoden, die von der direkten Messung der Cantileverauslenkung via Laserstrahlablenkung bis hin zum Interferometer reichen. Eine Übersicht zu den o.g. Messtechniken findet man in der Literatur [42, 53] und den dort angegebenen Spezialliteraturen. Zu den bekanntesten und am weitesten verbreiteten Detektionssystemen gehört das optische Kraftsensormesssystem zur direkten Messung der Cantileverauslenkung mittels Ablenkung eines Laserstrahls, das erstmals von den Forschern G. Meyer und N.M. Amer in ihrer Arbeit vorgestellt wurde [54]. Diese Technik wird

auch von dem in dieser Arbeit benutzten RKM angewendet. Das Messprinzip ist in Abb 2.4 schematisch dargestellt. Dabei wird ein auf die Rückseite des freien Cantileverendes fokussierter Laserstrahl mit dem Winkel $\theta/2$ zur Lotsenkrechten reflektiert, wobei θ der Winkel zwischen dem einfallenden und dem reflektierten Laserstrahl ist. Für kleine Auslenkungsbewegungen ist der Reflektionswinkel $\theta/2$ direkt proportional zur Auslenkung. Über einen Umlenkspiegel wird der reflektierte Laserstrahl zu einem positionssensitiven Detektor umgelenkt. Der Detektor selbst besteht aus einer Vierquadrantendiode. Aus den von ihren vier Segmenten gelieferten Photoströmen lässt sich die Bewegung der Messspitze rekonstruieren. Die Segmente sind schaltungstechnisch zu einer Spaltdiode zusammengefasst, d.h. durch das Zusammenschalten der beiden oberen Segmente und der beiden unteren Segmente liefert die Differenz der beiden Photoströme Information über die Auf- und Abbewegung der Messspitze. Auf diese Weise lässt sich die Proben topographie messen. Des Weiteren lässt sich durch das Zusammenschalten der beiden linken und der beiden rechten Segmente auch die torsionale Verkipfung messen, die durch Einwirkung lateraler Kräfte an der Spitze entsteht.

Je nach gewählter Betriebsart des RKM liefern die Photoströme der Segmente Information über die Neigung bzw. Verkipfung oder über die Amplitudendämpfung bzw. Phasenver-

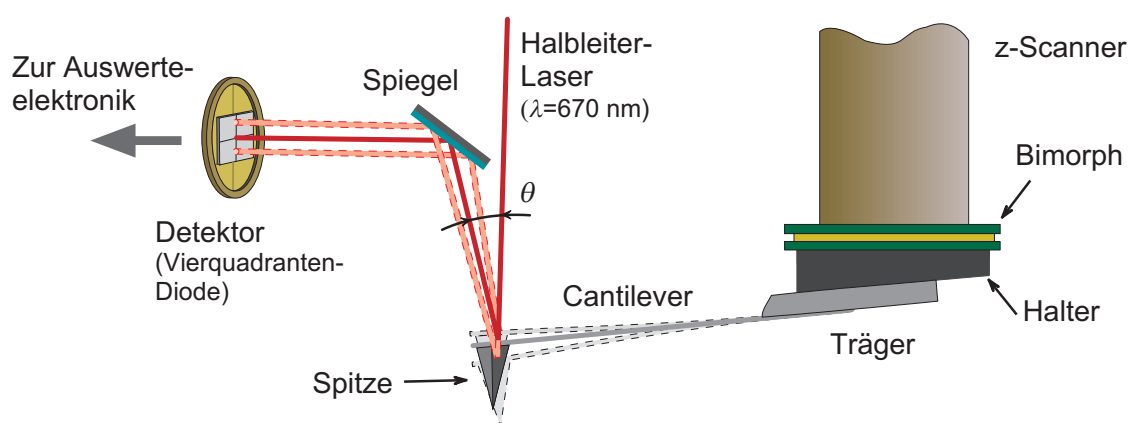


Abbildung 2.4: *Optisches Detektionssystem: Messung der Cantileverausrückung mittels Ablenkung des Laserstrahls* [54].

schiebung der Messspitze. Auf diese Betriebsarten wird im folgenden Abschnitt detaillierter eingegangen.

2.1.3 Betriebsmoden zur Topographieabbildung

Die Oberflächenstruktur der Proben kann mit dem RKM auf verschiedene Weise abgebildet werden. Hierfür gibt es drei verschiedene Verfahren, die heutzutage zur Standardausführung der kommerziellen RKMs gehören: der Kontaktmodus, der Nichtkontaktmodus und der Tapping- oder Intermittentmodus. Die beiden erst genannten Techniken, die für diese Arbeit relevant sind, werden in diesem Abschnitt eingehender beschrieben.

2.1.3.1 Der Kontaktmodus

Beim Kontaktmodus befindet sich die Messspitze im direkten mechanischen Kontakt mit der Probe. Damit ergibt sich folgende Bilanz der auf die Sonde wirkenden Kräfte

$$\vec{F}_{\text{total}} = \vec{F}_{\text{res}} + \vec{F}_{\text{Rück}} = \vec{F}_{\text{res}} - D \cdot \Delta z \vec{e}_z \quad (2.8)$$

wobei $\vec{F}_{\text{Rück}}$ die Rückstellkraft des Cantilevers ist. Wenn das RKM im Kontaktmodus betrieben werden soll, wird die Messspitze so an die Probenoberfläche angenähert, dass die Gesamtkraft \vec{F}_{total} Null ist. Der Arbeitspunkt im Kontaktmodus entspricht dem Nulldurchgang der Gesamtkraft \vec{F}_{total} , bei der der repulsive Kraftbeitrag \vec{F}_{rep} gleich dem attraktiven Kraftbeitrag \vec{F}_{attr} und der Anpresskraft $\vec{F}_{\text{Rück}}$ der Messspitze ist. Folgt die Messspitze während der Rasterung dem Verlauf des Topographieprofils der Probe, so verharrt sie in diesem Arbeitspunkt. Topographieänderungen bewirken somit eine vertikale Auslenkung der Messspitze, die mit dem oben beschriebenen Detektionsverfahren (s. Kap. 2.1.2) gemessen werden kann. Die Topographieinformation kann auf zwei möglichen Wegen aufgezeichnet werden: Entweder durch direkte Messung der Cantileverauslenkung oder durch die Nullregelung der Cantileverauslenkung mittels eines Topographiereglers (siehe Abbildung 2.5). Letzteres enthält die Topographieinformation in der Stellgröße des Topographiereglers. Die

zweite Methode wird i.A. bevorzugt eingesetzt, da sie besser zur Bestimmung beliebiger Probentopographien geeignet ist. Die erstgenannte Methode kann nur auf planaren Proben mit wenig ausgeprägtem Topographieprofil eingesetzt werden. Anderenfalls kann es passieren, dass die Rückstellkräfte $\vec{F}_{\text{Rück}}$ gegenüber den Atomkräften \vec{F}_{res} zu groß werden und der Kontakt zur Probe abreißt, wodurch die Messspitze der Probentopographie nicht mehr folgen kann. Dem Vorteil stabiler und schneller Rasterung beim Kontaktmodus steht aber auch der Nachteil gegenüber, dass hochempfindliche Strukturen allein durch die Auflagekräfte der RKM-Sonde, die für eine stabile Topographiebestimmung notwendig sind, zerstört werden können. Abhilfe schafft in einem solchen Fall der im nachfolgenden Kapitel 2.1.3.2 beschriebene dynamische Nicht-Kontaktmodus. Dennoch findet der Kontaktmodus heute noch in vielen Experimenten Anwendungen. Beispielsweise kann man mit Hilfe hochfester und leitfähiger Messspitzen bei elektronischen Bauelementen Informationen über die lokale Stromverteilung [28, 29] oder über den lokalen Widerstand [55, 56] gewinnen (siehe auch Kap. 2.3). Ebenfalls konnte Ban et al. unter Betriebsbedingung den Spannungsabfall quer zu den Heteroschichten eines optoelektronischen Bauelements hochauflösend

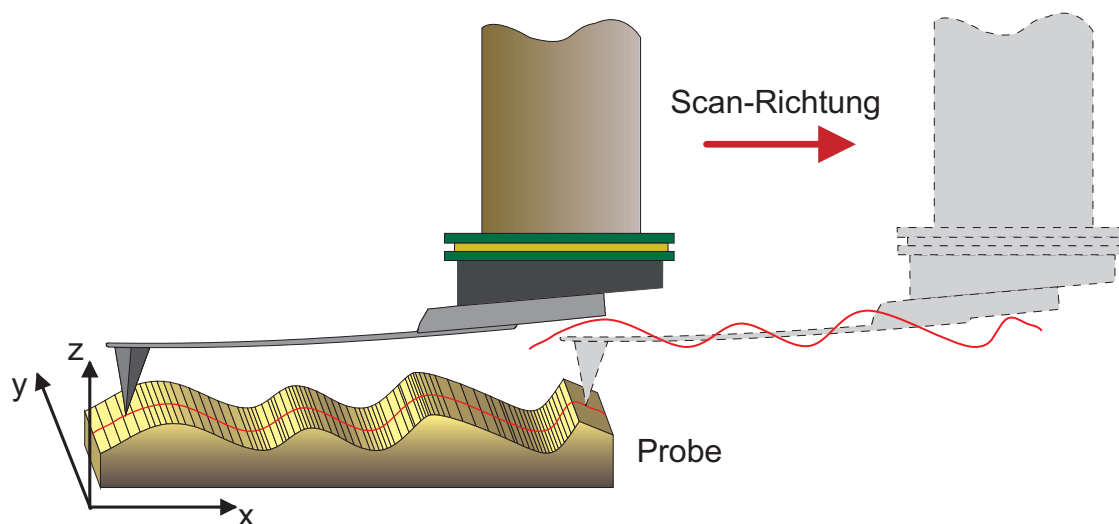


Abbildung 2.5: *Kontaktmodus: Topographiemessung mit Nullregelung der Cantileverauslenkung.*

im Kontaktbetrieb studieren [57, 58]. Diese Technik wird *Scanning Voltage Microcopy* genannt und basiert auf einer direkten Spannungsmessung zwischen Position der Messspitze auf der Probenoberfläche und der Bezugselektrode *Masse* mit einem hochohmigen Elektrovoltmeter.

2.1.3.2 Der Nicht-Kontaktmodus

Das Cantileversystem kann als ein schwingungsfähiges einseitig fest eingespanntes Balkensystem aufgefasst werden, das über einen elektromechanischen Erreger (Bimorph, Schwingungspiezo) zu periodisch erzwungenen Schwingungen angeregt wird (s. Abb. 2.6 rechts). Dabei schwingt der Cantilever senkrecht zur Probenoberfläche (z -Richtung) und die am freien Ende befestigte Messspitze kommt bei jeder Schwingung kurzzeitig sehr nahe an die Probe, wodurch die Schwingung infolge der nahe an der Probe herrschenden attraktiven Nahfeldkräfte (van-der-Waals-Kräfte) gedämpft wird. Nach Abb. 2.6 schwingt der Bimorph mit der Amplitude $u'(t)$ um die Position u_0 und regt den an dessen Unterseite befestigten Cantilever zu einer erzwungenen Bewegung mit der Amplitude $\zeta(t)$ um seine Gleichgewichtslage z_0 an. Somit gelten für die zeitabhängigen Positionen $u(t)$ und $z(t)$ des

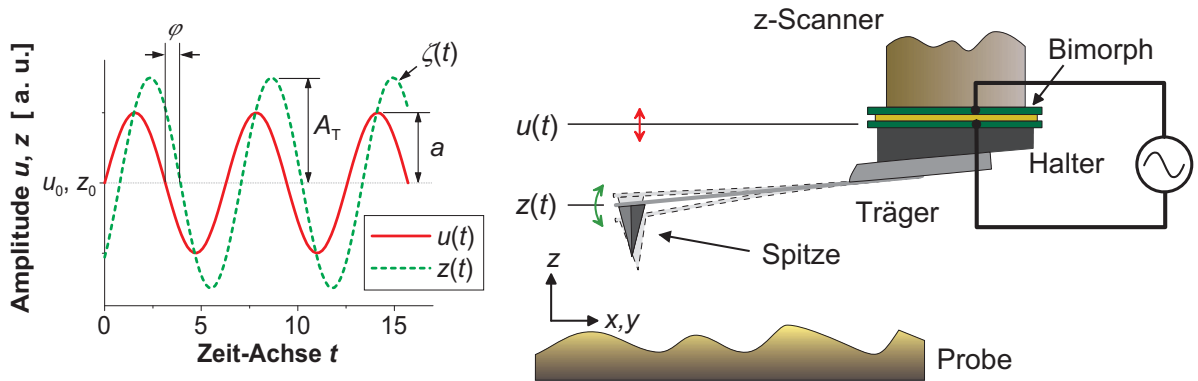


Abbildung 2.6: Modell eines zu erzwungener Schwingung angeregten Cantilevers nach Sarid [42].

Bimorphs und des Cantilevers folgenden Abhängigkeiten

$$\begin{aligned} u(t) &= u_0 + u'(t) \\ z(t) &= z_0 + \zeta(t) \end{aligned}$$

Nach Sarid kann die Bewegung des Cantilevers durch eine eindimensionale Differentialgleichung (DGL) 2. Ordnung dargestellt werden, die im Folgenden in gekürzter Form wiedergegeben wird [42]. Eine ausführlichere Rechnung findet sich im Anhang A.3 dieser Arbeit. Die folgende DGL beschreibt die Bewegung des Cantilevers um dessen Gleichgewichtsposition z_0 nahe an der Probenoberfläche.

$$m \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \zeta}{\partial t} + D(\zeta - u') = \left. \frac{\partial F(z)}{\partial z} \right|_{z=z_0} \zeta \quad (2.9)$$

Darin bedeuten m die effektive Masse des Cantilevers, γ die Dämpfung und D die Federkonstante. Die Störfunktion $\partial F/\partial z$ auf der rechten Seite der DGL ist der Kraftgradient, der die Änderung der Kraft, die der Cantilever bei seiner Auf- und Abbewegung um die Gleichgewichtslage z_0 spürt, beschreibt. Der Cantilever wird durch das Bimorph zu periodischen erzwungenen Schwingungen $\zeta(t)$ mit der Amplitude A_T und der Frequenz ω angeregt. Das Anregungssignal des Bimorphs ist $u'(t) = a \exp(i\omega t)$, wobei a die Anregungsamplitude ist. Mit dem Lösungsansatz

$$\zeta(t) = A_T e^{i(\omega t - \varphi_T)} \quad (2.10)$$

und den Beziehungen

$$\gamma = \frac{m \omega_0}{Q}, \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m}}, \quad \omega'_0 = \sqrt{\frac{D'}{m}} = \sqrt{\frac{D - \partial F/\partial z}{m}} \quad (2.11)$$

wobei unter Q die Resonanzgüte, D bzw. D' die Federkonstanten und ω_0 bzw. ω'_0 die Resonanzkreisfrequenzen des ungestörten bzw. gestörten Systems sind, ergeben sich die folgenden Zusammenhänge für die Schwingungsamplitude $A_T(\omega, \partial F/\partial z)$ und die Phase

$\varphi_T(\omega, \partial F/\partial z)$:

$$A_T(\omega, \partial F/\partial z) = \frac{a Q \left(\frac{\omega_0}{\omega'_0} \right)^2}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega'_0} \right)^2 \right)^2 Q^2 + \left(\frac{\omega \omega_0}{\omega'^2_0} \right)^2}} \quad (2.12)$$

$$\varphi_T(\omega, \partial F/\partial z) = \begin{cases} -\arctan \left(\frac{\frac{\omega}{\omega_0}}{Q \frac{\omega'^2_0 - \omega^2}{\omega_0^2}} \right) & , \quad 0 < \frac{\omega}{\omega_0} \leq \frac{\omega'_0}{\omega_0} < 1 \\ -\pi - \arctan \left(\frac{\frac{\omega}{\omega_0}}{Q \frac{\omega'^2_0 - \omega^2}{\omega_0^2}} \right) & , \quad \frac{\omega}{\omega_0} > \frac{\omega'_0}{\omega_0} \end{cases} \quad (2.13)$$

Für den ungestörten Fall, d.h. für $\partial F/\partial z = 0$ ist $\omega'_0 = \omega_0$ und die Gleichungen (2.12) und (2.13) gehen in die allgemein bekannte Form eines gedämpften harmonischen Oszillators

$$A_T(\omega, 0) = \frac{a Q}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right)^2 Q^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}} \quad (2.14)$$

$$\varphi_T(\omega, 0) = \begin{cases} -\arctan \left(\frac{\frac{\omega}{\omega_0}}{\left(1 - \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 Q} \right) & , \quad 0 < \frac{\omega}{\omega_0} \leq 1 \\ -\pi - \arctan \left(\frac{\frac{\omega}{\omega_0}}{\left(1 - \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 Q} \right) & , \quad \frac{\omega}{\omega_0} > 1 \end{cases} \quad (2.15)$$

über. Das frequenzabhängige Verhalten dieser 4 Gleichungen ist in Abbildung 2.7 zu sehen.

Für diese Simulation wurden folgende Parameter angenommen: $Q = 10$ und $D = 5.0 \text{ N/m}$. In Abbildung 2.7a) ist das Amplitudenverhältnis $A_T(\omega, \partial F/\partial z)/a$ und in Abb. 2.7b) die Phase $\varphi_T(\omega, \partial F/\partial z)$ über das Kreisfrequenzverhältnis ω/ω_0 für $\partial F/\partial z = 0.0 \text{ N/m}$ und

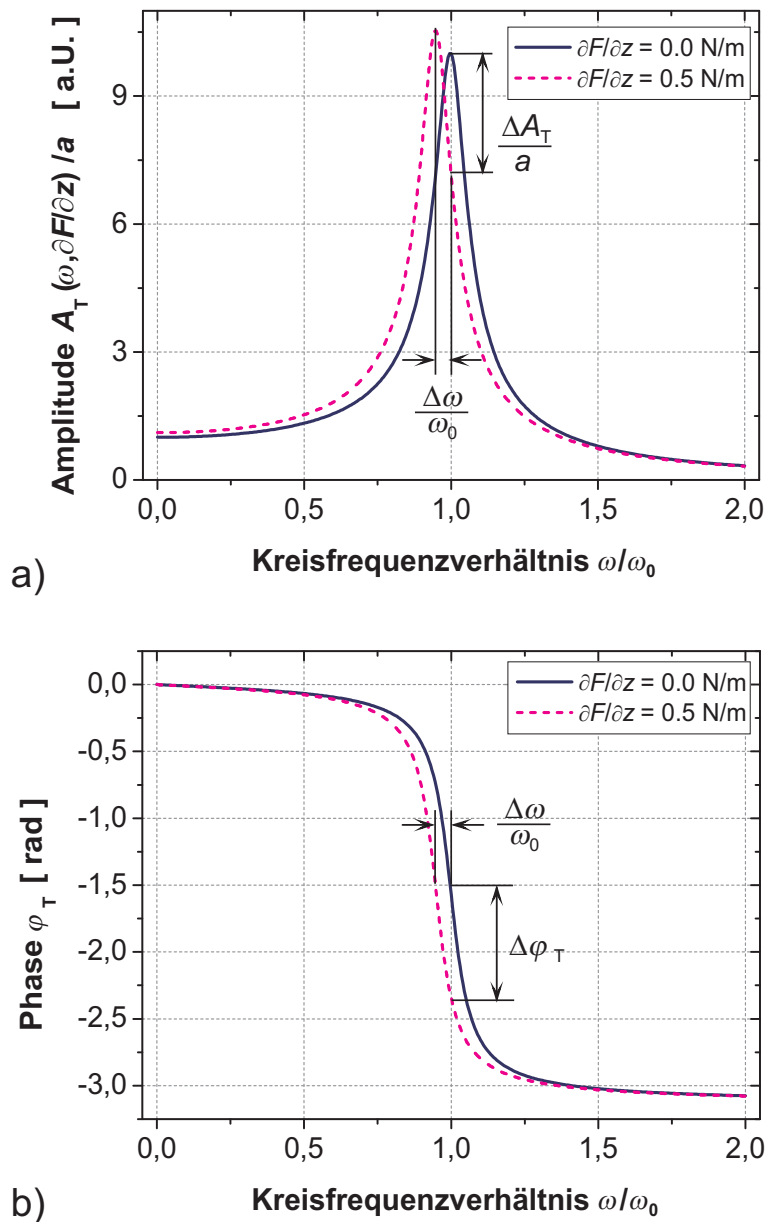


Abbildung 2.7: Frequenzgang von Amplitude (a) und Phase (b) in Abhängigkeit des Kreisfrequenzverhältnisses ω/ω_0 und der Störung $\partial F/\partial z$.

$\partial F/\partial z = 0.5 \text{ N/m}$ dargestellt. Aus Kausalitätsgründen wurde der Kraftgradient positiv gewählt, da dieser eine attraktive Kraftwechselwirkung zwischen dem Cantilever und der Probe beschreibt. Abhängig von dessen Größe bewirkt dieser, wie es aus Abb. 2.7a) ersichtlich ist, eine Verschiebung des Resonanzprofils von $A_T(\omega, \partial F/\partial z)$ um $\Delta\omega = \omega_0 - \omega'_0$ in Richtung kleinere Frequenzen. Gleiches gilt auch für die Phase $\varphi(\omega, \partial F/\partial z)$ (s. Abb. 2.7b)). Die Zunahme von $A_T(\omega, \partial F/\partial z)/a$ bei ω'_0 ist auf das Vorhandensein von $\partial F/\partial z$ zurückzuführen. Physikalisch kann es wie folgt interpretiert werden: Wegen $\partial F/\partial z > 0$ (hier 0.5 N/m) wird die effektive Federkonstante D' kleiner als D (vgl. Gl. 2.15), folglich erfährt der Cantilever bei der Annäherung an die Probenoberfläche eine zunehmende anziehende Kraft, die ihn noch näher an die Probe heranzieht. Der Cantilever vollführt somit eine größere Abwärtsschwingbewegung als es bei $\partial F/\partial z = 0$ der Fall ist. Im Falle einer Aufwärtsbewegung nimmt die angreifende Kraft mit zunehmenden Abstand ab, die Rückstellkraft des Cantilevers wird dabei immer stärker und der Cantilever führt eine noch größere Aufwärtsbewegung aus als bei $\partial F/\partial z = 0$. Im Endeffekt schwingt der Cantilever bei der Frequenz ω'_0 mit einer größeren Amplitude um die Gleichgewichtslage z_0 als bei Abwesenheit von $\partial F/\partial z$.

Die Detektion der Krafteinwirkung auf die Messpitze kann somit über die Änderung der Schwingungsamplitude, über die Phasenänderung oder die Frequenzverschiebung erfolgen. Folgende heutzutage etablierte Techniken bieten sich hierfür an:

1. **Amplitudenmodus:** Die Größe der Schwingungsamplitude bei konstanter Anregungsfrequenz, z.B. bei ω_0 , wird gemessen und zur Änderung der Abstandsregelung genutzt. Dafür muss durch entsprechende Anregung eine genügend große Schwingungsamplitude erzeugt werden, um im Dämpfungsfall eine zuverlässige Messung der Amplitudenänderung ΔA_T zu gewährleisten.
2. **Phasenmodus:** Die Phasendifferenz $\Delta\varphi_T$ zwischen der ungestörten und der gedämpften Schwingung des Cantilevers wird detektiert. Dieses Verfahren ist aufgrund der größeren Flankensteilheit der Phasenkurve wesentlich empfindlicher und kann

schon bei kleineren Schwingungsamplituden als beim Amplitudenmodus gut funktionieren. Dadurch kann die Messspitze näher an die Probe herangeführt werden, sofern die Rückstellkräfte des Cantilevers genügend groß sind, um einen Kontaktsprung zu vermeiden [59].

3. **Frequenzmodulation:** Bei dieser Technik wird die Frequenzverschiebung $\Delta\omega$ zur Abstandsregelung eingesetzt[60]. Sie ist aber gegenüber den beiden oben genannten Techniken technisch viel aufwändiger und wird für RKM-Experimente im Vakuum eingesetzt [61, 62]. Unter Vakuumbedingungen ist aufgrund fehlender Luftdämpfung die Güte Q sehr groß (typisch: 5000-10000) und damit die Amplitude sehr schmalbandig, somit die Phasenkurve sehr steil. Als Folge davon ist eine zuverlässige Messung der Dämpfungsänderung sowohl im Amplitudenmodus als auch im Phasenmodus nicht mehr gewährleistet.

Bei allen drei oben genannten Techniken rastert die Spitze im Abstand konstanter Dämpfungskräfte die Probenoberfläche ab. Der Grad der Dämpfung wird als Sollwert vorgegeben und von einer Kontrolleinheit mit dem momentanen Istwert der Kraftwechselwirkung verglichen. Abweichungen vom Sollwert werden über einen Topographieregler ausgeregelt.

Darüber hinaus gibt es noch den Tapping- oder Intermittentmodus, mit denen ebenfalls hochauflösende Topographiebilder erzeugt werden können. Diese Betriebsart ist eine Semikontaktmethode, bei der die Probenoberfläche von der Messspitze “abgeklopft” wird [63]. Der Tappingmodus kommt bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messverfahren nicht zur Anwendung und wird deshalb hier nicht näher beschrieben. Eine tiefer gehende Beschreibung zu dieser Technik und deren Anwendung findet man in der Literatur [64, 65, 66]. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten mit der Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) und der Conductive Probe-Atomic Force Microscopy (CP-AFM) kommt der Nicht-Kontaktmodus zum Einsatz.

2.2 Das Prinzip der elektrischen Rasterkraftmikroskopie (EKM)

Die elektrische Rasterkraftmikroskopie (EKM) ist eine leistungsfähige Erweiterung der RKM, die es möglich macht, kontaktlos die lokale Potentialverteilung auf der Probenoberfläche unter Ausnutzung der zwischen der Spitze und der Probe herrschenden elektrischen Kraft \vec{F}_{el} auf der Nanometerskala zu messen. Diese elektrische Kraft wird auch in der Kelvin Probe Force Microcopy (KPFM) zur quantitativen Bestimmung der lokalen Oberflächenpotentiale der Proben herangezogen.

Daher sollen in diesem Abschnitt die wichtigsten Grundlagen der EKM näher spezifiziert werden.

2.2.1 Wechselwirkungskräfte zwischen Sonde und Probe

Die Beschreibung der Ausbreitung elektromagnetischer Felder im Kontinuum basieren auf den Maxwell'schen Gleichungen [67]. Bei den Messungen mit dem EKM wird angenommen, dass sich die Ladungsträger im Gleichgewicht befinden. Deshalb genügt es, die folgenden theoretischen Beschreibungen elektromagnetischer Felder auf den elektrostatischen Fall zu beschränken.

Aus der Elektrostatik ist bekannt, dass sich die elektrische Kraft \vec{F}_{el} in einer Metallelektrodenanordnung aus dem Quotienten der elektrischen Feldenergieänderung ∂W_{el} des zwischen den beiden Elektroden herrschenden elektrischen Feldes und der infinitesimalen Wegänderung ∂z , um die eine der beiden Elektroden aus ihrer Anfangsposition verschoben wird, berechnen lässt. Demnach ist die elektrische Kraft als negativer Gradient der im Luftspalt zwischen der Spitze und der Probe gespeicherten Feldenergie W_{el} definiert [42]:

$$\vec{F}_{\text{el}} = -\nabla W_{\text{el}} = -\frac{\partial W_{\text{el}}}{\partial z} \vec{e}_z \quad \forall q = \text{const} \quad (2.16)$$

2.2.1.1 Elektrostatische Kräfte und Kapazität bei Metallen

Nimmt man an, dass sowohl die Probe wie auch die RKM-Sonde aus metallischem Material bestehen, so handelt es sich um eine kondensatorähnliche Messanordnung. Die Metalloberflächen sind somit Äquipotentialflächen. In diesem Fall kann die zwischen der Spitze und Probe gespeicherte Feldenergie W_{el} durch die Gleichung

$$W_{\text{el}} = \frac{1}{2} C U^2 \quad (2.17)$$

ausgedrückt werden [42]. Darin sind C die Kapazität der Spitze-Probe-Anordnung und U die zwischen der Spitze und der Probe vorherrschende Spannung. Betrachtet man die Spannung U bzgl. Änderung des Spitze-Probe-Abstands als konstant, so hat die auf die Spitze wirkende elektrische Kraft \vec{F}_{el} nach Gl. 2.17 folgende Form [42, 68]:

$$\vec{F}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2 \vec{e}_z \quad (2.18)$$

Die Größe des Kapazitätsgradienten $\partial C/\partial z$ hängt von der geometrischen Form der Spitze sowie vom Spitze-Probe-Abstand ab. Bezüglich des Spitze-Probe-Abstands muss bei großen Abständen das gesamte Cantileversystem, d.h. Spitze und Cantilever, in die Rechnung für die Kapazität einbezogen werden. Dabei spielt auch die relative Neigung des Cantileversystems zur Ebene der Probenebene eine wichtige Rolle. Eine präzise analytische Bestimmung von $\partial C/\partial z$ für eine reale Spitze ist sehr schwierig und kompliziert. Obwohl in der Literatur in dieser Hinsicht einige Modelle vorgestellt worden sind, die die Zusammenhänge von C bzgl. Spitzengeometrie, Cantilever und Spitze-Probe-Abstand beschreiben, bleibt es schwierig, eine präzise analytische Berechnung von C für ein reales Cantileversystem zu finden [42, 69, 70, 71, 72]. Der Grund hierfür ist, dass die meisten vorgestellten Simulationen auf spezielle Spitze-Probeanordnungen beruhen. Die im Moment beste Adaption eines Spitze-Probe-Anordnungsmodells basiert auf einem einfachen System paralleler Plattenkondensatoren, welcher von Jacobs *et al.* [73, 74, 75] vorgeschlagen worden ist. Dabei lässt sich

die Spitze durch ein Stufenmodell einzelner Kapazitäten C_i mit dem Plattenabstand z_i annähern, die einen Beitrag zur Gesamtkapazität $\partial C/\partial z$ gemäß

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial C_i}{\partial z_i} \quad (2.19)$$

liefern. Der Vorteil dieses Modells ist, dass mit dieser Methode das gesamte Cantileversystem modelliert werden kann und sich somit für jeden Spitze-Probe-Abstand die Kapazität $\partial C/\partial z$ berechnen lässt. Einen ebenso nicht zu vernachlässigenden Einfluss zur Gesamtkapazität übt auch die Oberflächenkapazität von Halbleiteroberflächen aus, auf diese wird später in Kap. 2.2.1.2 näher eingegangen.

Wie die für die Topographieabbildung relevanten Wechselwirkungskräfte $F_{\text{v.d.W.}}$ ist auch die elektrische Kraft F_{el} eine Funktion des Spitze-Probe-Abstands. Die Größenverhältnisse dieser Kräfte als Funktion des Spitze-Probe-Abstandes sind in der Abbildung 2.8 zu

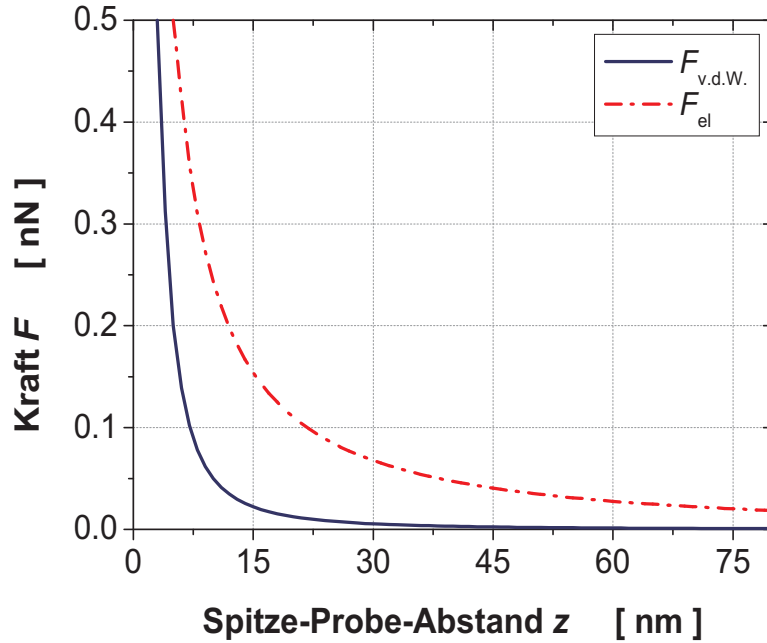


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der auf die Spitze angreifenden Kräfte vom Spitze-Probe-Abstand z . Simulation nach Sarid [46].

entnehmen. Dargestellt sind in dieser Abbildung die van-der-Waals Kraft $F_{\text{v.d.W.}}$ und die elektrische Kraft $F_{\text{el.}}$ über den Spitze-Probe-Abstand. Für die Simulation ein Modell angenommen, bei der sich über einer unendlich ausgedehnten Ebene eine Kugel mit dem Kugelradius R_{sphere} befindet. Die hierfür benutzen Gleichungen und Parameter sind im Anhang A.4 auf Seite 161 zu finden. Im Vergleich zu der van-der-Waals-Kraft ist die elektrische Kraft langreichweitiger, da $F_{\text{v.d.W.}}$ in ihrer Wirkung stärker ($\sim z^7$) abfällt als F_{el} ($\sim z^2$). Aus diesem Grunde können die elektrischen Kräfte noch in größeren Abständen deutlich gemessen werden. Durch eine geeignete Wahl des Spitze-Probe-Abstandes z kann der Einfluss der van-der-Waals-Kraft auf die Gesamtkraft minimiert werden.

2.2.1.2 Spitze-Probe-Gesamtkapazität bei Halbleitern

Im Gegensatz zu den Metallen sind die Verhältnisse für $\partial C/\partial z$ beim Halbleiter (HL) anders. Bekanntlich bilden sich an Halbleiteroberflächen infolge unkompensierter Oberflächenzustandsladungen Raumladungszonen aus, die eine Energiebandverbiegung vom HL-Inneren zur Oberfläche zur Folge haben [76].

Für einen nicht-entarteten HL muss somit über die elektrostatische Feldenergie W_{el} der Teilbetrag der in der Oberflächenraumladungszone (SSC = Surface Space Charge region) gespeicherten Energie mitberücksichtigt werden. Dies kann anhand einer Metall-Isolator-HL-Anordnung nach [76], gemäß Abbildung 2.9a), plausibel gemacht werden. Dieses Modell berücksichtigt das Vorhandensein von lokalisierten und delokalisierten Oberflächenladungen an der HL-Oberfläche. Die lokalisierten Oberflächenladungen werden auch als Oberflächenzustandsladungen q_{ss} bezeichnet. Sie können vom Donator- oder vom Akzeptortyp sein und haben ihre energetischen Lagen im Bändermodell an der Oberfläche in der Bandlücke. Im nicht neutralen Fall besitzt der Oberflächenzustand abhängig vom Typ (Donator- o. Akzeptortyp) eine positive oder negative Ladung q_{ss} und bewirkt abhängig vom HL-Typ (p- o. n-HL) eine positive oder negative Bandverbiegung $\Delta\phi$.

Diese Bandverbiegung $\Delta\phi$ hat somit gegenüber dem Volumen-HL eine Spannungsdifferenz,

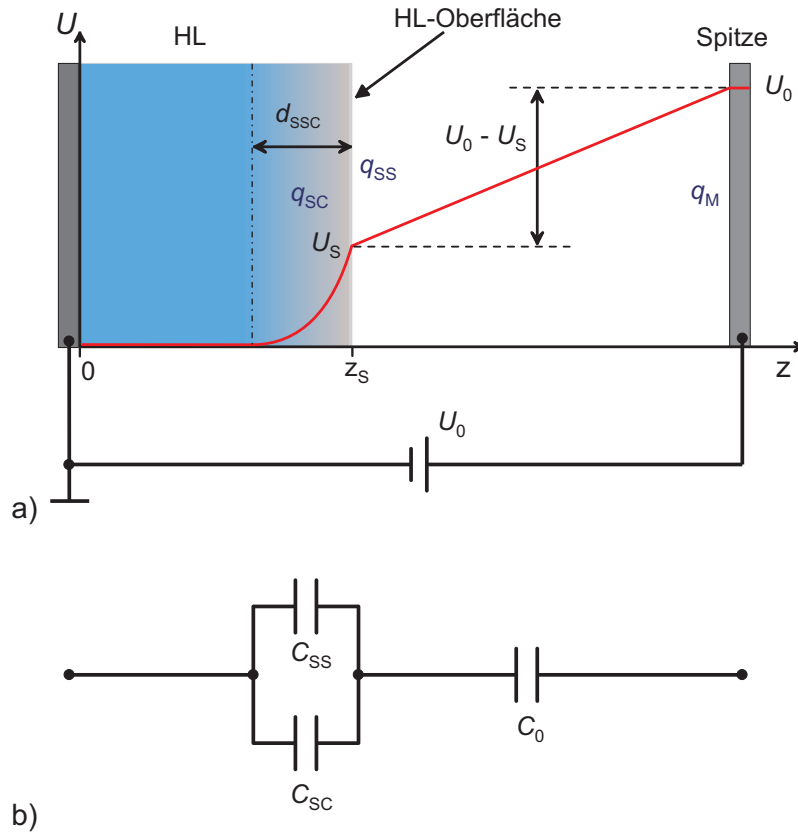


Abbildung 2.9: Potentialverlauf beim Metall-Isolator-Halbleiter-Modell nach [76].

die Oberflächenspannung $U_s = -\Delta\phi/e$ zur Folge und ist auch im äußerlich spannungslosen Zustand der Metall-Isolator-HL-Anordnung vorhanden. Mit dieser Oberflächenspannung U_s geht ein unmittelbar zwischen der HL-Oberfläche und dem Volumen-HL herrschendes elektrisches Feld hervor, das eine Verschiebungsflussdichte D_s zur Folge hat. Mit D_s ist eine auf die HL-Oberfläche bezogene delokalisierte Oberflächenladung q_{SC} verknüpft. Sowohl die Oberflächenzustandsladung q_{SS} als auch die Oberflächenladung q_{SC} sind eine Funktion der Bandverbiegung $\Delta\phi$. Im thermodynamischen Gleichgewicht bildet sich in der HL-Oberfläche aus Gründen der Ladungsneutralität ($q_{SS} + q_{SC} = 0$) eine Oberflächenraumladungszone aus. Eine kleine Änderung der Oberflächenspannung dU_s bewirkt in linearer Näherung eine Änderung der Ladungen an der HL-Oberfläche um $d(q_{SS} + q_{SC})$. Aus der Beziehung zwischen der Spannungsänderung dU_s und der Ladungsänderung $dq_{SS} + dq_{SC}$

kann durch Quotientbildung die Oberflächenkapazität C_{SSC} der Oberflächenraumladungszone berechnet werden

$$C_{\text{SSC}} = \left| \frac{d(q_{\text{SS}} + q_{\text{SC}})}{dU_{\text{S}}} \right| = \left| \frac{dq_{\text{SS}}}{dU_{\text{S}}} \right| + \left| \frac{dq_{\text{SC}}}{dU_{\text{S}}} \right| = C_{\text{SS}} + C_{\text{SC}}. \quad (2.20)$$

Die gesamte Oberflächenkapazität des HLs bildet somit eine Parallelschaltung der Teilkapazitäten C_{SS} und C_{SC} .

In Anwesenheit eines äußeren Feldes sind durch das Anlegen einer Spannung U_0 in einer Metall-Isolator-HL-Anordnung (s. Abb. 2.9a)) die Teilladungen q_{SS} , q_{SC} und q_{M} aufgrund der Erhaltung der Gesamtladung additiv, wobei q_{M} die Ladung an der Metalloberfläche ist. Entsprechend liefert die Ladungsbilanz die Beziehung für die Teilladungen:

$$q_{\text{SS}} + q_{\text{SC}} + q_{\text{M}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad q_{\text{M}} = -(q_{\text{SS}} + q_{\text{SC}}) \quad (2.21)$$

Aus den Zusammenhängen dieser Ladungsbilanz in Gl. 2.21 ist zu entnehmen, dass durch das Anlegen einer externen Spannung U_0 eine Änderung der Oberflächenspannung U_{S} verbunden ist. Nach Gl. 2.20 hat es auch eine Änderung der Oberflächenkapazität C_{SSC} zur Folge. Die Gesamtkapazität C_{Ges} ist als Quotient der Änderung der Gesamtladung dq_{M} und der Gesamtspannungsänderung dU_0 definiert:

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_{\text{Ges}}} &= \left| \frac{dU_0}{dq_{\text{M}}} \right| = \left| \frac{d(U_0 - U_{\text{S}})}{dq_{\text{M}}} \right| + \left| \frac{dU_{\text{S}}}{dq_{\text{M}}} \right| \\ &\stackrel{\text{Gl. 2.19}}{=} \left| \frac{d(U_0 - U_{\text{S}})}{dq_{\text{M}}} \right| + \left| \frac{dU_{\text{S}}}{-d(q_{\text{SS}} + q_{\text{SC}})} \right| \\ &\stackrel{\text{Gl. 2.20}}{=} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_{\text{SS}} + C_{\text{SC}}} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_{\text{SSC}}} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Somit kann die Gesamtkapazität als eine Reihenschaltung der Isolatorkapazität C_0 zwischen der Metallspitze und der HL-Oberfläche und der gesamten Oberflächenkapazität

C_{SSC} aufgefasst werden (vgl. Abb. 2.9b)). Die Konsequenz ist, dass der Proportionalitätsfaktor $\partial C/\partial z$ in der elektrostatischen Kraft F_{el} (Gl. 2.18) als Summe der Teilkapazitäten betrachtet werden muss. Eine hierzu ausführlichere Beschreibung der elektrischen Kraftwechselwirkung zwischen einer metallischen Spitze und einem HL findet man in der Literatur [77, 78].

Aus den oben ausgeführten Zusammenhängen bietet sich die Möglichkeit an, mittels EKM und Lock-In-Technik durch die Variation der Spannung U_0 (vgl. Gl. 2.32 in Kap. 2.3.1 auf Seite 40 mit U_0 anstelle von U_{Mod}) die lokale Oberflächenkapazität C_{SSC} zu bestimmen, aus der Informationen über die HL-Oberfläche gewonnen werden kann [79].

2.2.2 Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)

Die Entwicklung des ersten KPFM geht auf Nonnenmacher et al. [15, 16] zurück. Es basiert auf der Kelvin-Methode zur Kontaktpotentialmessung, mit der hoch ortsaufgelöst Austrittsarbeitsdifferenzen zwischen dem Spitzenmaterial und Probenmaterial gemessen werden können. Es handelt sich bei dieser Messtechnik um eine Kompensationsmethode, bei der die zwischen der Spitze und der Probe herrschende elektrische Kraft zu Null geregelt wird.

Bevor das Messprinzip der KPFM vorgestellt wird, wird in diesem Abschnitt zunächst allgemein auf die Grundlagen des Kelvin-Prinzips eingegangen.

2.2.2.1 Das Kelvin Prinzip bei Metallen

Das Kelvin-Prinzip zur Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenzen (CPD = **C**ontact **P**otential **D**ifference) verschiedener Materialien wurde erstmals von William Thompson, dem späteren Lord Kelvin, eingeführt [80]. Anhand eines in Abbildung 2.10 gezeigten Beispiels wird die Funktionsweise des Kelvin-Prinzips erläutert.

Hierzu betrachtet man zwei Materialien A und B mit den materialspezifischen Konstan-

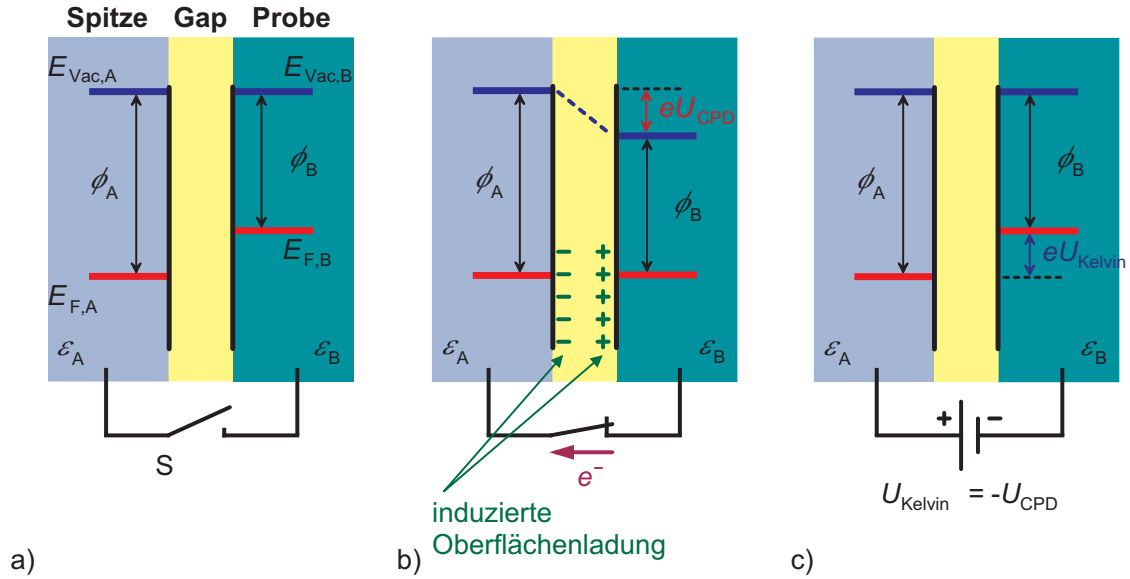


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Kelvin-Prinzips anhand von zwei Materialien mit den Austrittsarbeiten ϕ_A und ϕ_B .

ten, wie den Austrittsarbeiten ϕ_A , ϕ_B und den Fermi-Niveaus $E_{F,A}$, $E_{F,B}$, die zunächst nicht miteinander im elektrischen Kontakt sind (Schalter S offen). Im elektrisch isolierten Zustand befinden sich die Vakuumenergieniveaus auf einheitlicher Höhe (vgl. Abb.2.10a)) und die Fermi-Energien sind verschieden hoch. Wird der Schalter S geschlossen, so wird ein Diffusionsprozess in Gang gesetzt, der die Fermi-Niveaus angleicht. Dabei wandern die Elektronen vom Material mit der höheren Fermi-Energie (B) zum Material mit der niedrigeren Fermi-Energie (A). Diese Ladungsverschiebung hat eine Kontaktspannung zur Folge, die der Diffusion entgegenwirkt. Im neuen thermodynamischen Gleichgewicht hat sich eine einheitliche Fermienergie eingestellt, bei der die Diffusion durch eine genügend große Kontaktspannung U_{CPD} zum Stillstand gebracht wird (vgl. Abb.2.10b)). Diese Kontaktspannung U_{CPD} wird auch Kontaktpotentialdifferenz (CPD) genannt und ist proportional zur Differenz der Austrittsarbeiten ϕ_A und ϕ_B der beteiligten Materialien A und B.

$$U_{\text{CPD}} = -\frac{1}{e}(\phi_A - \phi_B) \quad (2.23)$$

Diese CPD hat im Spalt zwischen den beiden beteiligten Materialien ein elektrisches Feld und damit eine attraktiv wirkende elektrische Kraft \vec{F}_{el} zur Folge. Ersetzt man den geschlossenen Schalter S durch eine der Kontaktspannung entgegengesetzt gepolte Gleichspannungsquelle und stellt die Spannung entsprechend ein, so wird die CPD kompensiert (siehe Abb. 2.10c)). Die hierfür nötige Spannung wird Kelvinspannung U_{Kelvin} genannt. Sie bringt das durch die CPD hervorgerufene elektrische Feld und damit auch die elektrische Kraft zum Verschwinden. Dieses Prinzip wird in der KPFM ausgenutzt, dessen Funktionsweise später (Kap. 2.3.1) näher erläutert wird.

2.2.2.2 Das Kelvin Prinzip bei nicht-vorgespannten Halbleitern

Wie im vorangegangenen Kapitel 2.2.1.2 erwähnt, herrschen an der Oberfläche des Halbleiters (HL) andere Verhältnisse als bei Metallen. Aufgrund der physikalischen Natur des HLs muss die Bandverbiegung an der HL-Oberfläche und damit eine nicht-lineare Beziehung zwischen der Oberflächenladung und der angelegten Spannung mitberücksichtigt werden [77, 78]. Jedoch kann die Austrittsarbeit des HLs hier in analoger Weise als Differenz zwischen dem Fermi-Niveau und dem Vakuumniveau definiert werden. Aufgrund nicht-abgesättigter Bindungen und/oder durch angelagerte Schichten, wie Oxiden oder Adsorbaten, bilden sich an der HL-Oberfläche gegenüber dem HL-Volumen andersartige Energiezustände aus. Es entstehen lokalisierte Energiezustände im Bändermodell, die Oberflächenzustände genannt werden. Diese Zustände können als lokalisierte Ladungen q_{ss} aufgefasst werden, die positive oder negative Werte annehmen können. Aufgrund der Erhaltung der Gesamtladung gilt an der HL-Oberfläche in Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes $q_{\text{ss}} + q_{\text{sc}} = 0$, wobei q_{sc} der Anteil nicht lokalisierter Ladungen nahe an der HL-Oberfläche ist. Dieser Zusammenhang bewirkt eine vom HL-Inneren zur HL-Oberfläche hin verlaufende Bandverbiegung $\Delta\phi$, die auch in Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes vorhanden ist [76, 81].

Die Auswirkung der Oberflächeneffekte auf das Kelvin-Prinzip wird anhand eines einfachen Beispiels in Abbildung 2.11 demonstriert. Für dieses Modell wird vorausgesetzt, dass beim

HL keine Entartung vorliegt, die Oberflächen frei von Oxid- und Adsorbatschichten sind und für die Austrittsarbeiten der beteiligten Materialien die Relation

$$\phi_{\text{tip}} > \phi_{\text{p}} > \phi_{\text{n}} \quad (2.24)$$

gilt. ϕ_{tip} ist die Austrittsarbeit des Spitzenmaterials und ϕ_{n} , ϕ_{p} die Austrittsarbeit des n-Typ bzw. des p-Typ HL-Materials. Weiterhin sind die lokalisierten Oberflächenladungen q_{ss} so gewählt worden, dass sich in beiden HL-Typen eine Verarmungsschicht an der Oberfläche ausgebildet hat.

Unter diesen genannten Voraussetzungen stellt sich im elektrisch isolierten Zustand der in Abbildung 2.11a) schematisch dargestellte Zustand der Energiebänder ein. Nach Bridger *et al.* und Kronik *et al.* kann die Austrittsarbeit an der HL-Oberfläche durch die Gleichung

$$\phi_{\text{i,s}} = \underbrace{\chi_{\text{i}} + \Delta E_{\text{F,i}}}_{= \phi_{\text{i}}} + \Delta\phi_{\text{i}} \quad \text{i} \in \{\text{n, p}\} \quad (2.25)$$

beschrieben werden [81, 82]. Darin sind χ_{i} die Elektronenaffinität, $\Delta E_{\text{F,i}}$ die Energiedifferenz zwischen dem Fermi-Niveau und der Leitungsbandkante und $\Delta\phi_{\text{i}}$ die vorzeichenbehaftete Bandverbiegung. Der Index „i“ steht für den HL-Typ. Bei dem n-HL liegt an der Oberfläche eine positive Bandverbiegung $\Delta\phi_{\text{n}}$ vor, wodurch sich die Austrittsarbeit $\phi_{\text{n,s}}$ gegenüber der Austrittsarbeit ϕ_{n} des Volumen-HL um $\Delta\phi_{\text{n}}$ erhöht (Abb. 2.11a) links). Der p-HL dagegen weist eine negative Bandverbiegung auf und besitzt dementsprechend eine gegenüber dem Volumen-HL um $\Delta\phi_{\text{p}}$ kleinere Austrittsarbeit $\phi_{\text{p,s}}$ an der Oberfläche (Abb. 2.11a) rechts). Im isolierten Zustand sind die Vakuum-Niveaus an der HL-Oberfläche auf gleicher Höhe wie die Vakuumenergie der Spitze. Folglich sind die Fermienergien der drei Materialien (n-HL, p-HL und Spitze) verschieden hoch, gemäss ($E_{\text{F,n}} > E_{\text{F,p}} > E_{\text{F,tip}}$). Durch eine „indirekte“ elektrische Kontaktierung mit dem Spitzenmaterial wird aufgrund der unterschiedlichen Fermi-Energielagen ein Diffusionsprozess in Gang gesetzt, der diese Fermi-Energien angleicht. Die Elektronen diffundieren vom Material mit der höheren Fermi-Energie zum Material mit der niedrigeren Fermi-Energie und bewirken beim HL ei-

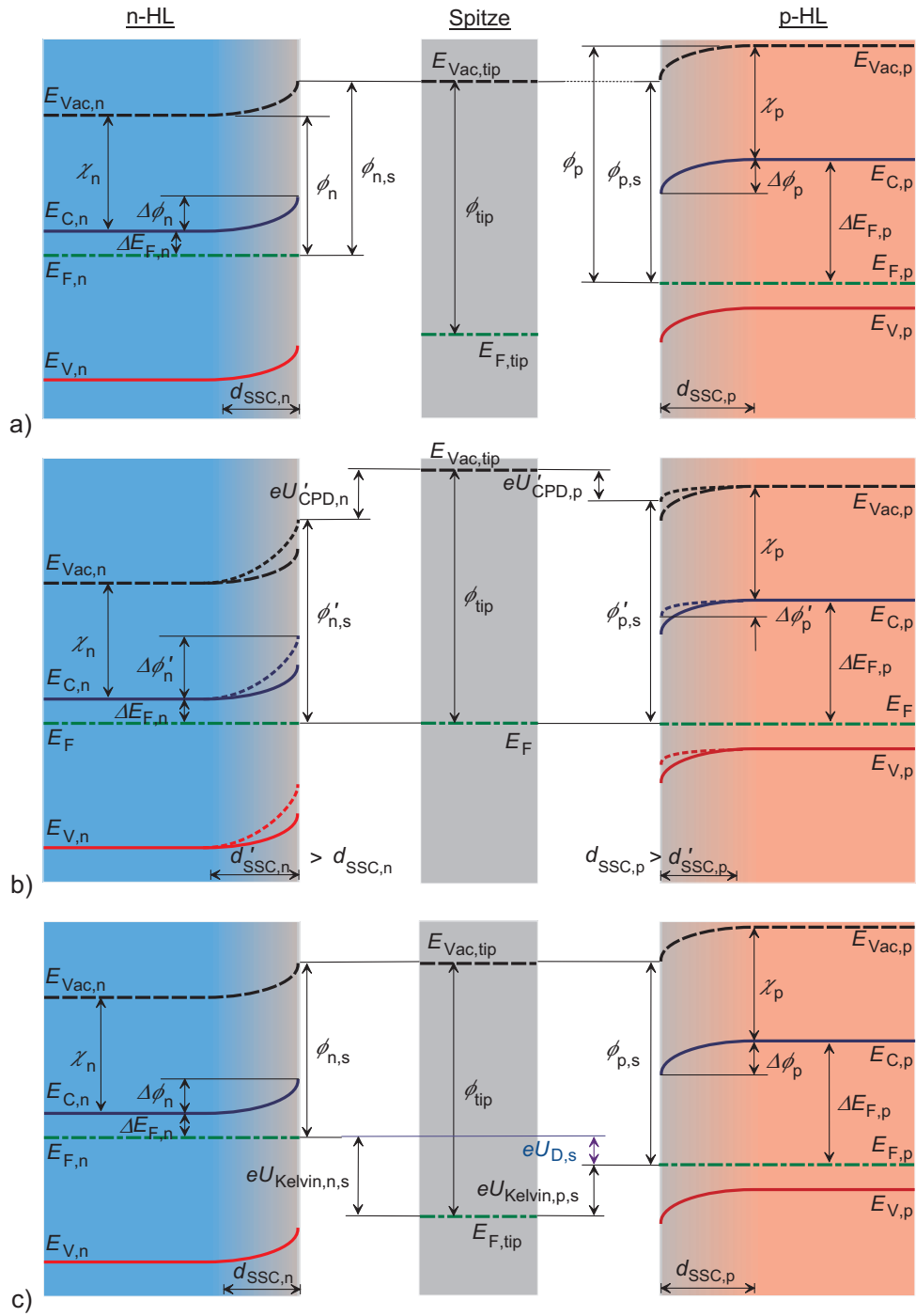


Abbildung 2.11: Kelvin-Prinzip beim HL: Bandstruktur einer Metall-Isolator-Halbleiter-Anordnung für den n-HL (links) und für den p-HL (rechts). a) Zustand vor der elektrischen Kontaktierung, b) Zustand im thermodynamischen Gleichgewicht nach der elektrischen Kontaktierung, c) Zustand im Kompensationsfall.

ne zusätzliche Bandverbiegung. Abhängig vom HL-Typ und der Diffusionsrichtung treten unterschiedliche Veränderungen an der HL-Oberfläche in Erscheinung. Im neuen thermodynamischen Gleichgewicht hat sich der in Abb. 2.11b) gezeigte Zustand der Energiebänder eingestellt. Beim n-HL führte die Diffusion zu einer Erhöhung der positiv ionisierten Donatorendichte in der Oberflächennähe, d.h. es tritt eine stärkere Verarmung in dieser Raumladungsschicht auf, die mit einer positiveren Bandverbiegung $\Delta\phi'_n$ verbunden ist. Dies bewirkt eine um die Differenz $\Delta\phi'_n - \Delta\phi_n$ höhere Austrittsarbeit $\phi'_{n,s}$ an der Oberfläche (2.11b) links) und damit eine Kontaktpotenzialdifferenz $eU'_{CPD,n}$, die kleiner ist als die Differenz der Fermienergien $E_{F,n} - E_{F,tip}$ zwischen dem n-HL und der Messspitze im elektrisch isolierten Zustand (vgl. Abb. 2.11a) links).

Für den p-HL liegen ähnliche Verhältnisse vor wie beim n-HL. Jedoch bewirkt die Diffusion an der Oberfläche eine Reduktion der Bandverbiegung um die Differenz von $\Delta\phi_p - \Delta\phi'_p$, was einer Verringerung der Verarmung entspricht. Folglich stellt sich im neuen thermodynamischen Gleichgewicht ebenfalls wie beim n-HL eine höhere Austrittsarbeit $\phi'_{p,s}$ und eine kleinere Kontaktpotenzialdifferenz $eU'_{CPD,p}$ zwischen der Spitze und dem p-HL ein (Abb. 2.11b) rechts). Somit gelten folgende Beziehungen für die Kontaktpotentialdifferenzen des n- und p-Typ-HLs:

$$U'_{CPD,n} = -\frac{1}{e}(\phi_{tip} - \phi'_{n,s}) = -\frac{1}{e}\{\phi_{tip} - [\phi_{n,s} + (\Delta\phi'_n - \Delta\phi_n)]\}$$

$$U'_{CPD,p} = -\frac{1}{e}(\phi_{tip} - \phi'_{p,s}) = -\frac{1}{e}\{\phi_{tip} - [\phi_{p,s} + (\Delta\phi_p - \Delta\phi'_p)]\}$$

Durch das Anlegen einer entsprechenden, der Kontaktpotenzialdifferenz entgegengesetzten elektrischen Spannung, der sogenannten Kelvinspannung $U_{Kelvin,n}$, für den n-HL bzw. $U_{Kelvin,p}$, für den p-HL, wird die zwischen der Spitze und dem HL herrschende Kontaktpotenzialdifferenz kompensiert (Abb. 2.11c)). Ebenfalls verschwinden hierbei die durch den Diffusionsprozess zusätzlich verursachten Bandverbiegungen. Die Kelvinspannungen

$U_{\text{Kelvin},n}$ und $U_{\text{Kelvin},p}$ ergeben sich gemäss der nachfolgenden Gleichung (Abb. 2.11c) zu

$$U_{\text{Kelvin},i,s} = \frac{1}{e} (\phi_{\text{tip}} - \phi_{i,s}) > |U'_{\text{CPD},i}| \quad i \in \{n, p\}. \quad (2.26)$$

bzw. aus der Differenz der Fermienergien:

$$U_{\text{Kelvin},i,s} = \frac{1}{e} (E_{F,i} - E_{F,\text{tip}}) > |U'_{\text{CPD},i}| \quad i \in \{n, p\}. \quad (2.27)$$

Damit wird auch eindeutig, dass die gemessenen Kelvinspannungen nicht den Kontaktpotenzialdifferenzen entsprechen, die bei einem EKM zwischen der Spitze und der HL-Probe vorherrschen.

Aus der Differenz der beiden Kelvinspannungen $U_{\text{Kelvin},n,s}$ und $U_{\text{Kelvin},p,s}$ kann die Diffusionsspannung $U_{D,s}$ des pn-Übergangs an der Oberfläche abgelesen werden. Sie ist somit für nicht entartete HL kleiner als beim Volumenhalbleiter [61, 75, 83]. Theoretisch würde man mittels KPFM den in Abb. 2.12 gezeigten Verlauf der Kelvinspannung (gestrichelte Linie) erhalten, wenn die Spitze quer über den pn-Übergang gerastert wird. Die dabei gemess-

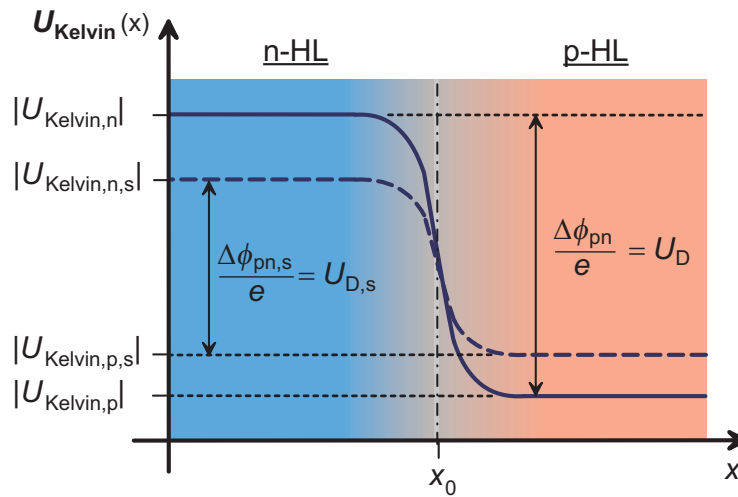


Abbildung 2.12: Kelvin-Spannung von einem pn-Übergang, die man mit und ohne Bandverbiegung messen würde.

sene Diffusionsspannung $U_{D,s}$ entspricht der Potentialdifferenz $\Delta\phi_{pn,s}$ des pn-Überganges dividiert durch die Elementarladung e . Die Potentialdifferenz $\Delta\phi_{pn,s}$ ergibt sich aus der Differenz der beiden Oberflächenaustrittsarbeiten $\phi_{p,s}$ bzw. $\phi_{n,s}$ des p- bzw. des n-HLs. Ohne Bandverbiegung (d.h. $\Delta\phi_i = 0; i \in \{n, p\}$) würde man die volle Diffusionspannung U_D erhalten (durchgezogene Linie), die multipliziert mit e der Potentialdifferenz eines pn-Überganges $\Delta\phi_{pn} = \phi_p - \phi_n$ von einem Volumen-HL entspricht. Die Höhe der mittels KPFM gemessenen Diffusionsspannung $U_{D,s}$ hängt vom Grad der Dotierung der HL ab. Je höher der Dotierungsgrad, um so kleiner ist die Bandverbiegung an der HL-Oberfläche. Experimentell und theoretisch wurde dies vom Saraf *et al.* in ihrer Arbeit an einem asymmetrischen Si-pn-Übergang gezeigt [83].

Im Nicht-Gleichgewichtszustand, d.h. beim vorgespannten HL, müssen weitere Effekte wie Streu- und Einfangquerschnitt der Oberflächenzustände und die relative Lage der Quasi-Ferminiveaus nahe an der Oberfläche mitberücksichtigt werden, die an der HL-Oberfläche eine vom thermodynamischen Gleichgewicht abweichende Bandverbiegung zur Folge haben. Dies wird weiter unten in Kap. 5.2 eingehender behandelt.

2.3 Die Messmethoden bei der Kelvin Probe Force Microscopy

Das Verfahren der Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) basiert auf der Kompensation der elektrostatischen Kraft \vec{F}_{el} zwischen der Messspitze und der darunter befindlichen Probe (siehe auch Kap. 2.2.2). Seit der Entwicklung des KPFM durch Nonnenmacher *et al.* [15, 16] haben sich in den letzten Jahren verschiedene Techniken zur Messung der elektrostatischen Kraftwechselwirkung etabliert. Man unterscheidet zwischen den 1-Pass- und den 2-Pass-Systemen, wobei ersteres eine simultane Aufzeichnung von Topographie- und Potentialinformation erlaubt. Letztere benutzen den sogenannten Lift-Modus oder Lift-Height-Modus, bei dem im ersten Durchgang die Topographie der Probe aufgezeichnet wird. Anschließend wird die Spitze mit einem fest definierten Abstand hochgezogen und mit konstantem Spitze-Probe-Abstand über die Probe geführt, um die Potenzialinformation aufzuzeichnen. Mit dieser Methode kann die Separation der elektrostatischen und der magnetischen Kräfte über die unterschiedliche Abstandsabhängigkeit erreicht werden [84]. Im Folgenden wird das Messprinzip des KPFM basierend auf einem Nicht-Kontakt-RKM illustriert. Anschließend wird die Methode zur Bestimmung der Austrittsarbeit von Probenoberflächen und zur Ermittlung des Spannungsabfalls an einem einfachen pn-Übergang unter Betriebsbedingungen vorgestellt.

2.3.1 Das Messprinzip bei der KPFM

Zur Beschreibung des Messprinzips wird die in Kap. 2.2.1.1 vorgestellte elektrische Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe herangezogen. Wie aus Abb. 2.13 zu entnehmen ist, befinden sich alle mit dem KPFM gemessenen elektrischen Größen, wie der lokale elektrische Spannungsabfall oder die lokale Verteilung der CPD im Spannungsterm U von Gl. 2.18. Aufgrund dessen wird im Folgenden nur die Zusammensetzung von U betrachtet. Die KPFM-Experimente erfolgten mit einem kommerziellen Nicht-Kontakt-RKM, bei dem der Lift-Modus nicht zur Verfügung steht. Deshalb bedient man sich einer Messtechnik,

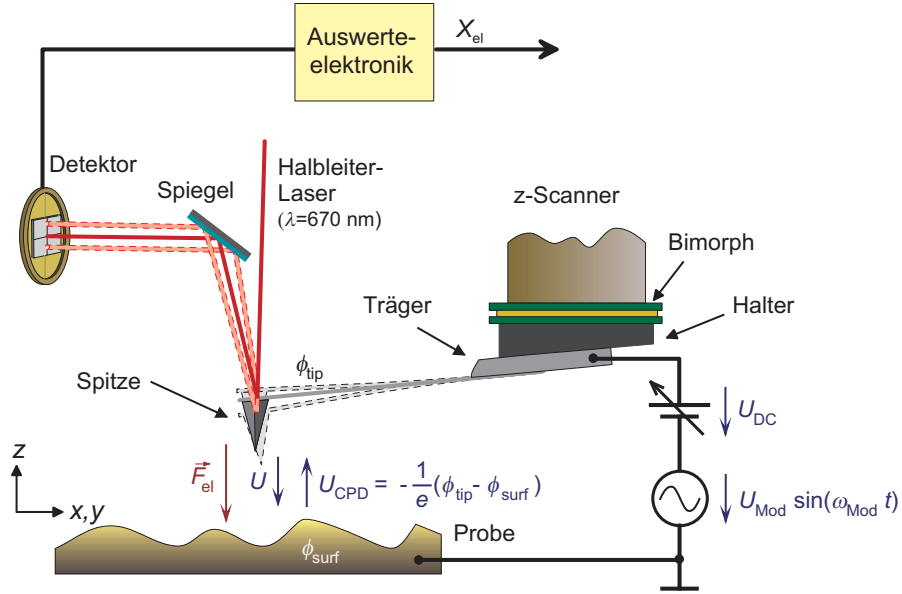


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Messprinzips beim KPFM.

bei der Topographie- und Potenzialinformation simultan aufgezeichnet werden. Damit die Topographie- und die Potenzialinformation getrennt und unabhängig voneinander erfasst werden können, wird zur Unterscheidung der elektrostatischen Kräfte von den Topographiekräften (z.B. v.d.Waals-Kräfte) zusätzlich noch zu der zwischen der Spitze und der Probe vorherrschenden Kontaktpotenzialdifferenz U_{CPD} eine Wechselspannung, die sogen. Modulationsspannung $U_{\text{Mod}} \sin(\omega_{\text{Mod}} t)$, aufmoduliert, wobei sich die Modulationsfrequenz ω_{Mod} von der Cantileverresonanzfrequenz ω_0 unterscheidet. Die mit der Modulationsspannungsquelle in Reihe geschaltete steuerbare Gleichspannung U_{DC} übernimmt die Aufgabe, die zwischen der Messspitze und der Probe herrschende CPD zu kompensieren. Nach Abb. 2.13 ergibt sich somit für den Spannungsterm U

$$U = U_{\text{CPD}} + U_{\text{DC}} + U_{\text{Mod}} \sin(\omega_{\text{Mod}} t) \quad (2.28)$$

Diese Spannung bewirkt eine in Richtung Probe anziehende elektrostatische Kraft und berechnet sich nach Gl. 2.18 zu:

$$\vec{F}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (U_{\text{CPD}} + U_{\text{DC}} + U_{\text{Mod}} \sin(\omega_{\text{Mod}} t))^2 \vec{e}_z \quad (2.29)$$

Der Ausdruck von U stellt eine binomische Form dar. Expandiert und sortiert nach den Frequenzen ω_{Mod} und $2\omega_{\text{Mod}}$ erhält man aus Gl. 2.29 folgende Spektralkomponenten:

$$\vec{F}_{\text{el},=} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left\{ (U_{\text{CPD}} + U_{\text{DC}})^2 + \frac{1}{2} U_{\text{Mod}}^2 \right\} \vec{e}_z \quad (2.30)$$

$$\vec{F}_{\text{el},\omega_{\text{Mod}}} = -\frac{\partial C}{\partial z} (U_{\text{CPD}} + U_{\text{DC}}) U_{\text{Mod}} \sin(\omega_{\text{Mod}} t) \vec{e}_z \quad (2.31)$$

$$\vec{F}_{\text{el},2\omega_{\text{Mod}}} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} U_{\text{Mod}}^2 \cos(2\omega_{\text{Mod}} t) \vec{e}_z \quad (2.32)$$

Für nicht allzu große Auslenkungsamplituden besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der elektrischen Kraft \vec{F}_{el} und dem Messsignal X_{el} und somit gilt

$$\begin{aligned} X_{\text{el}} &= K_X \vec{F}_{\text{el}} \\ &= K_X \left(\vec{F}_{\text{el},=} + \vec{F}_{\text{el},\omega_{\text{Mod}}} + \vec{F}_{\text{el},2\omega_{\text{Mod}}} \right) \\ &= X_{\text{el}}(=) + X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}}) + X_{\text{el}}(2\omega_{\text{Mod}}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

wobei unter K_X ein Proportionalitätsfaktor zu verstehen ist. Der Proportionalitätsfaktor K_X setzt sich aus mehreren Mikroskopparametern wie z.B. Federkonstante des Cantilevers, Signalverstärkung des Detektors, etc. zusammen. Das Messsignal wird dem Lock-In-Verstärker zugeführt und dieser wertet abhängig von der eingestellten Modulationsfrequenz (ω_{Mod} oder $2\omega_{\text{Mod}}$) die Signale $X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}})$ oder $X_{\text{el}}(2\omega_{\text{Mod}})$ aus. Dabei enthält das Signal $X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}})$ über den Gleichpotentialdifferenzterm ($U_{\text{CPD}} + U_{\text{DC}}$) die Potentialinformation der Probe, währenddessen das Signal $X_{\text{el}}(2\omega_{\text{Mod}})$ bei konstanter Modulationsspannung U_{Mod} Information über den Kapazitätsgradienten $\partial C/\partial z$ liefert. Die Gleichkomponente $X_{\text{el}}(=)$ kann mittels Tiefpassfilterung direkt aus dem Detektorsignal gewonnen werden. Sollte ein $X_{\text{el}}(=)$ -Signal messbar sein, dann bewirkt es in der Topographieaufzeichnung einen Höhenfehler.

Zur Bestimmung der CPD wird mittels Lock-In-Verstärker das Signal $X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}})$ gemessen, das bei Abgleich durch Anlegen einer Gleichspannung U_{DC} verschwindet, d.h. es gilt

bei Abgleich $X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}}) = 0$. Somit erhält man die Information über die CPD aus dem Zusammenhang

$$\begin{aligned} X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}}) = 0 &\Leftrightarrow (U_{\text{CPD}} + U_{\text{DC}}) = 0 \\ \Rightarrow U_{\text{DC}} = U_{\text{Kelvin}} = -U_{\text{CPD}} &= \frac{1}{e}(\phi_{\text{tip}} - \phi_{\text{Probe}}). \end{aligned} \quad (2.34)$$

wobei ϕ_{tip} und ϕ_{Probe} die Austrittsarbeiten des Spitzen- und des Probenmaterials an der Oberfläche sind. Die im Kompensationsfall eingestellte Spannung U_{DC} wird Kelvinspannung U_{Kelvin} genannt (nachfolgend wird U_{DC} im Kompensationfall U_{Kelvin} genannt).

Auf die apparativen Details wird im Kapitel 3.1 näher eingegangen.

2.3.2 Messverfahren zur Bestimmung der Austrittsarbeit ϕ_{surf} .

Die KPFM ist eine leistungsfähige Messmethode um Potentialverteilungen auf Probenoberflächen auf der Nanometerskala visuell abzubilden. Somit kann man qualitativ Informationen über die lokale Potentialverteilung der Probe gewinnen. In vielen Fällen ist man jedoch an Oberflächenpotentialen bzw. Austrittsarbeiten ϕ_{surf} von Materialien interessiert. Deshalb müssen die Messspitzen gegen ein Material mit bekannter Austrittsarbeit kalibriert werden. Es bieten sich hierfür mehrere Methoden an, die im Folgenden vorgestellt werden.

1. Eine Methode zur Spitzenkalibrierung wurde von Sommerhalter *et al.* in seiner Arbeit vorgestellt [62, 85]. Diese Methode beruht auf der Messung der CPD für hochdotierte p^{++} und n^{--} -HL mit bekannter Austrittsarbeit. Trägt man die gemessene CPD in einem Diagramm über die Austrittsarbeit auf, wie es das Beispiel für p- und n-dotiertes GaAs mit (110)-Spaltflächen in Abb. 2.14 zeigt, so kann aus dem Schnittpunkt der Fit-Kurve (gestrichelte Linie) bei $\text{CPD} = 0.0\text{V}$ die Austrittsarbeit direkt abgelesen werden (s. Pfeile). In diesem Beispiel ergab sich für eine im UHV durch Argon-Sputtern gereinigte Si-Messspitze eine Austrittsarbeit von $\phi_{\text{tip}} = 4.7\text{eV}$.

Diese Methode funktioniert nur unter UHV-Bedingungen, wenn die Oberflächen frei von Adsorbat- und Oxidschichten sind und Spaltflächen des HL gewählt werden, die frei von Oberflächenzuständen innerhalb der Energiebandlücke sind. Sind diese Forderungen erfüllt, würde man zwischen den hochdotierten p- und n-HL die Potentialdifferenz messen, die der Energiebandlücke entspricht [62].

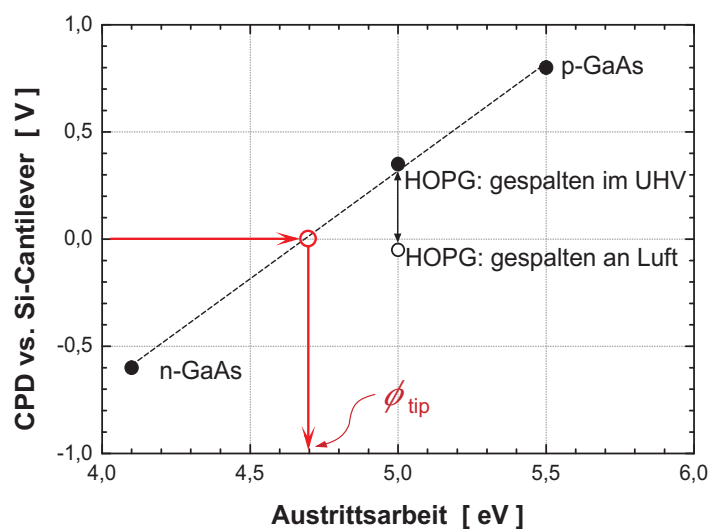


Abbildung 2.14: Kalibrierungsmethode 1: Auftragung der gemessenen CPD über die aus der Literatur bekannten Austrittsarbeit von n-GaAs, p-GaAs und dem HOPG (= Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Übernommen aus [62, 85]

2. In einem anderen Verfahren wird die Austrittsarbeit der Messspitze direkt aus der gemessenen CPD zwischen der Messspitze und einem metallischen Kalibrierungsmaterial, z.B. Gold, abgeleitet [18]. Dabei wird ϕ_{tip} mit Hilfe der Gl. (2.23) aus der gemessenen CPD und dem bekanntem ϕ_{surf} berechnet.
3. Eine weitere Ableitungsmöglichkeit ist gegeben, wenn zusätzlich an die Probe mit bekanntem ϕ_{surf} ein externes Gleichpotential eU_{ext} angelegt und die daraus resultierende CPD gemessen wird. Dabei wird für jedes eingestellte Gleichpotential von

$-eU_{\text{ext}}$ bis $+eU_{\text{ext}}$ die jeweils zugehörige CPD ermittelt und in einem Diagramm über die U_{ext} aufgetragen. Die CPD zwischen der Messspitze und der Probe ergibt aus der Verschiebung der Ausgleichsgeraden mit der Steigung 1 für $U_{\text{ext}} = 0 \text{ V}$. Mit dem so bestimmten CPD kann dann die Austrittsarbeit der Spitze wie unter Punkt 2 beschrieben ermittelt werden.

Für alle oben aufgeführten Methoden können die Austrittsarbeiten der Kalibrierungsproben aus den Literaturdaten entnommen oder experimentell mit einem hochpräzisen Messsystem, z.B. Potentiometrie [79], bestimmt werden. Diese oben aufgeführten Methoden erlauben eine präzisere Bestimmung der Austrittsarbeit der Messspitze, da herstellungsbedingt immer mit Inhomogenitäten der Potenzialverteilung an Spitzenoberflächen und, wenn unter Normalbedingung gerastert wird, mit dem Einfluss des Kontaminationsfilms zu rechnen ist. Die unter Punkt 3 beschriebene Methode wurde zur Spitzenkalibrierung eingesetzt (vgl. Kap. 4.4.1.1). Mit der so kalibrierten Messspitze kann dann mit Hilfe der Gl. (2.23) die Austrittsarbeit bzw. das Oberflächenpotenzial gemäß

$$\phi_{\text{surf}} = \phi_{\text{tip}} - eU_{\text{Kelvin}} = \phi_{\text{tip}} - e(-U_{\text{CPD}}) \quad (2.35)$$

ermittelt werden.

2.3.3 Messverfahren zur Bestimmung des Spannungsabfalls bei Halbleiterleuchtdioden im Betriebszustand

In einigen Fällen ist man daran interessiert, wie der lokale Spannungsverlauf quer zu den HL-Heteroschichten unter Betriebsbedingungen aussieht. Hinsichtlich der Bauelementoptimierung, z.B. Steigerung der Leuchteffizienz einer Leuchtdiode (LED = Light Emitting Diode), ist ein unerwarteter zusätzlicher Spannungsabfall ausserhalb der sogenannten aktiven Schichten ein Indiz der Leistungsminderung.

Der lokale Spannungsabfall einer im Betrieb befindlichen HL-Diode kann aufgrund der physikalischen Natur des KPFMs nicht direkt bestimmt werden. Vielmehr bedient man sich

einer von Lévêque *et al.* vorgeschlagenen Methode, der sogen. Subtraktionsmethode, bei der der lokale Spannungsverlauf aus dem KPFM-Messergebnis abgeleitet wird [20]. Hierbei wird der KPFM-Datensatz einer nicht-vorgespannten Diode von dem Datensatz einer vorgespannten LED abgezogen. Diese Methode wird im Folgenden anhand des Beispiels eines einfachen pn-Übergangs illustriert (im Folgenden nur Diode genannt).

Der Einfachheit halber wird vorausgesetzt, dass die HL-Oberfläche frei von Oberflächeneffekten, Adsorbat- und Oxidschichten sind und somit Bandverbiegungen $\Delta\phi_{n,p}$ vernachlässigt werden können. Weiterhin wird angenommen, dass für die Austrittsarbeiten die Relation Gl. (2.24) gültig ist. Dementsprechend wird unter diesen Voraussetzungen für eine nicht-vorgespannte Diode, d.h. in Abwesenheit einer angelegten Diodenspannung ($U_{\text{Diode}} = 0.0 \text{ V}$), der in Abbildung 2.15a) qualitativ skizzierte ortsabhängige Kurvenverlauf der Kelvin-Spannung U_{Kelvin} erwartet. Dieser spiegelt, wie bereits in Kap. 2.2.2.2 erwähnt, die materialspezifische CPD zwischen der Spitze und der Diode wieder, wobei $U_{\text{CPD},p}$ bzw. $U_{\text{CPD},n}$ die zu erwartende CPD des p- bzw. des n-HLs fern der Übergangsschicht ist. Die sich daraus ergebende Spannungsdifferenz ($U_{\text{CPD},n} - U_{\text{CPD},p}$) zwischen dem p- und n-HL entspricht der Diffusionsspannung $U_D = \Delta\phi_{pn}/e$ eines pn-Übergangs. Die Größe $\Delta\phi_{pn}$ ist die Potentialdifferenz des pn-Übergangs und entspricht der Differenz der Austrittsarbeiten ϕ_p des p-HLs und ϕ_n des n-HLs.

Bei einem realen HL würde man nach Kap. 2.2.2.2 einen kleineren Wert für U_D aufgrund des Vorhandenseins von Oberfl  chenph  nomenen, nicht abges  ttigter Bindungen an der Grenzschicht, Adsorbat-, Oxidschicht und der damit verbundene Bandverbiegung $\Delta\phi_{n,p}$ zur Oberfläche hin, messen [61, 75, 83].

Wird die Diode durch eine extern angelegte Diodenspannung eU_{Diode} vorgespannt, so leistet sie zusätzlich zur CPD einen Beitrag mit eU_{Diode} zur Potenzialdifferenz zwischen der Diode und der Messspitze. Wählt man den n-Kontakt als gemeinsame Bezugs Elektrode für die extern angelegte Diodenspannung U_{Diode} und der an die Spitze angelegten Steuerungsspannung U_{DC} des Kelvin-Reglers, verschieben sich nur die Potentiale des p-HLs relativ zu denen des n-HLs um den Betrag eU_{Diode} . Folglich werden in genügend großem Abstand zur pn-Grenzschicht die Kelvin-Spannungen $U_{\text{Kelvin},p} = U_{\text{Diode}} + U_{\text{CPD},p}$ auf dem p-Gebiet und

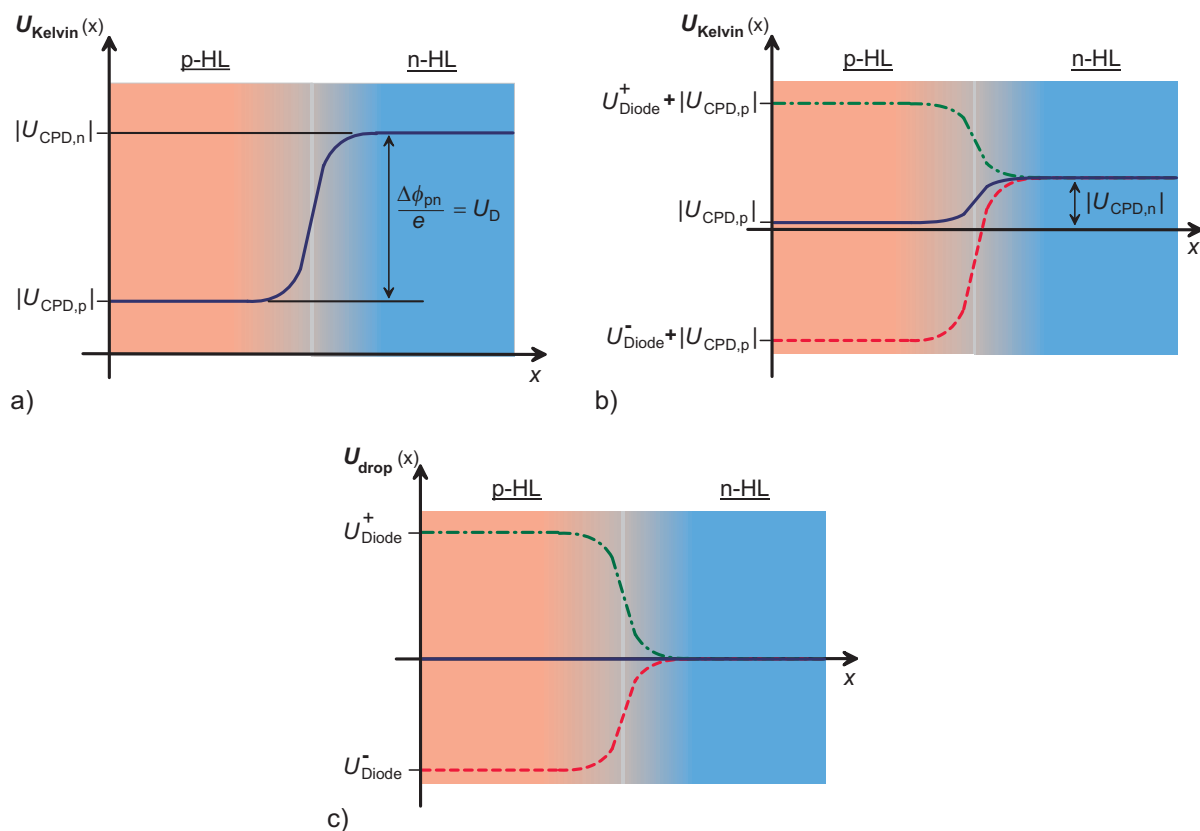


Abbildung 2.15: Subtraktionsmethode: a) Verlauf der Kelvin-Spannung $U_{\text{Kelvin}}(x)$ quer des pn-Übergangs einer nicht-vorgespannten HL-Diode. b) Verlauf von $U_{\text{Kelvin}}(x)$ im vorgespannten Fall für den Durchlassbetrieb U_{Diode}^+ (Strich-Punkt-Kurve) und den Sperrbetrieb U_{Diode}^- (gestrichelte Kurve). Die Kurve der nicht-vorgespannten Diode ist zur Orientierung mit eingezeichnet (durchgezogene Kurve) c) Örtlicher Verlauf des Spannungsabfall U_{drop} nach Anwendung der Subtraktionsmethode.

$U_{\text{Kelvin},n} = U_{\text{CPD},n}$ auf dem n-Gebiet gemessen. Die entsprechend zu erwartenden Verläufe von $U_{\text{Kelvin}}(x)$ für beide Betriebsrichtungen der Diode sind in Abbildung 2.15b) dargestellt. Während die gestrichelte Kurve den Kelvin-Spannungsverlauf für den Sperrbetrieb wiedergibt, steht die Strich-Punkt-Kurve für den Durchlassbetrieb. Zum Vergleich wurde die Kurve der nicht-vorgespannten Diode mit eingezeichnet (durchgezogene Kurve).

Unter der Voraussetzung, dass die materialspezifische CPD U_{CPD} sich unter Betriebsbe-

dingung nicht ändert (d.h. die Bandverbiegung ist unabhängig von der angelegten Diodenspannung; siehe auch Kap. 5.2), kann durch die Subtraktion der sogenannten 0V-Kurve (durchgezogene Kurve) von denen des vorgespannten HLs der reale örtliche Spannungsverlauf $U_{\text{drop}}(x)$ über dem pn-Übergang ermittelt werden (Abb. 2.15c)). Diese Methode bietet somit die Möglichkeit, unabhängig von der örtlichen Variation des Oberflächenpotentials die lokale Spannung $U_{\text{drop}}(x)$ zu bestimmen [20].

2.4 Nanoprobung mit dem RKM

Bereits in Kap. 2.1.3.1 wurde erwähnt, dass mit einem RKM im Kontaktmodusbetrieb auch lokale Strom- bzw. Widerstands- und Spannungsverteilungen mit Ortsauflösungen im Nanometerbereich gemessen werden können [28, 29, 55, 56, 57, 58]. Ebenso kann mit dem RKM im Kontaktmodus hochortsaufgelöste Nanopotentiometrie betrieben werden [86, 87]. RKM-Systeme, die zur Messung lokaler Stromverteilungen eingesetzt werden bezeichnet man i.a. als Conductive-Atomic Force Microscope (C-AFM) oder Conductive Probe-Atomic Force Microscope (CP-AFM). Systeme zur Messung lokaler Widerstand- bzw. Spannungsverteilung werden Scanning Spreading Resistance Microscope (SSRM) bzw. Scanning Voltage Microscope (SVM) genannt und sind leistungsfähige technische Erweiterungen des CP-AFM. Alle drei RKM-Systeme haben prinzipiell den gleichen technischen Aufbau wie in Abb. 2.16a) dargestellt und unterscheiden sich lediglich in ihrer Funktion.

Das Kernstück eines CP-AFM-Systems ist eine gegen Abrieb widerstandsfähige und hochleitfähige Messspitze. Da die Experimente im Kontaktmodus erfolgen, sind die Anforderungen an das Spitzenmaterial sehr hoch. Sie müssen einerseits hohe Ortsauflösungen erzielen, was mit sehr kleinen Spitzenradien erzielt werden kann, andererseits muss zwischen der Messspitze und der Probe ein möglichst guter und stabiler elektrischer Kontakt hergestellt

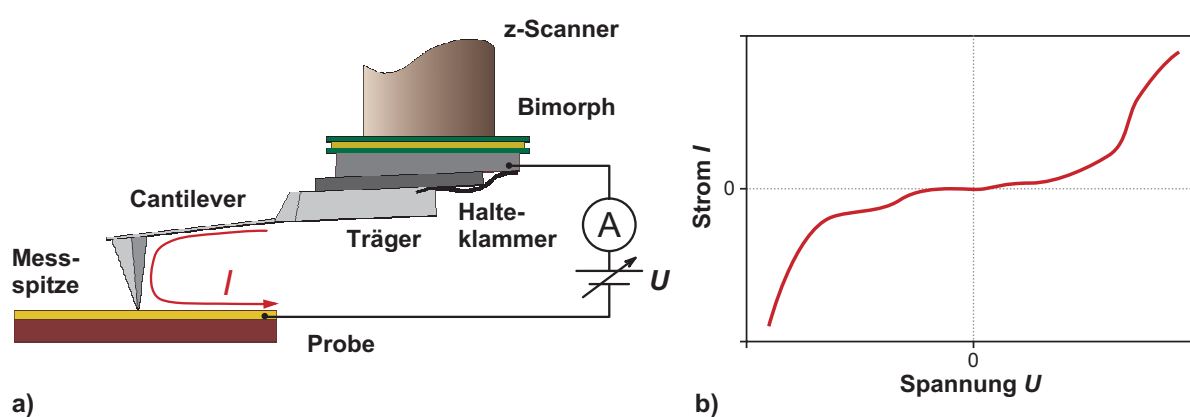


Abbildung 2.16: a) Prinzip eines Conductive Probe-Atomic Force Microscopy (CP-AFM) mit der Möglichkeit lokal I-U-Kennlinien aufzuzeichnen (Bild b))

werden, um eine Verfälschung der Messdaten infolge der Fluktuation des Kontaktwiderstandes während der Rasterung zu vermeiden. Gewährleistet wird dies durch genügend große Auflagekräfte der Messspitze auf die Probe. Die Höhe der notwendigen Auflagekräfte liegen im μN -Bereich und hängen von der Art der Messspitze- und des Probenmaterials und von dem Messverfahren (C-AFM, SSRM, SVM) ab. Eine Übersicht hierzu ist in der Literatur [88, 89] und dort angegebenen Referenzen zu finden. Diese Bedingungen sind Grundvoraussetzungen um zuverlässige Topographie-, Strom-, Spannungs- und Widerstandsinformationen über Proben zu erhalten und daraus einen tieferen Einblick über die elektrischen Eigenschaften dieser Materialien zu gewinnen.

In letzter Zeit wird das CP-AFM auch als Nanoprober zur Aufzeichnung lokaler Strom-Spannungs (I-U)-Charakteristiken eingesetzt. Es findet nicht nur seine Anwendung, um das elektrische Verhalten von einzelnen Quantendots zu studieren [90, 91], sondern hat auch den Weg geebnet, hochempfindliche Materialien wie Nanopartikel, organische und anorganische Moleküle auf ihr Leitfähigkeitsverhalten hin zu untersuchen, um daraus Rückschlüsse über den Ladungstransport zu erhalten [31, 30, 32]. In Anlehnung an die von den Autoren in Ref.[31, 30, 32] angewandten Messmethode wird die CP-AFM auch in dieser Arbeit zur Bestimmung der Leitfähigkeitseigenschaften von Nanoparticle Coated Microcrystals (NCC) eingesetzt. Auf die Details der Messmethode wird im Folgenden eingegangen.

2.4.1 Messmethode beim Conductive Probe-AFM

In erster Linie ist die CP-AFM zur Untersuchung elektronischer Oberflächeneigenschaften auf harten Proben wie z.B HL-Oberflächen entwickelt und eingesetzt worden. Die Messungen erfolgten ausschließlich im Kontaktmodus [28, 29, 55, 56, 57, 58, 86, 87]. Der Kontaktmodus ist jedoch nicht für weiche Proben wie organische bzw. anorganische Moleküle oder für Nanopartikel geeignet. Erstere werden aufgrund der für die Topographieaufzeichnung notwendigen Auflagekräfte zerstört und Letztere werden dabei von der Messspitze verschoben. In letzter Zeit wurde die CP-AFM in einer modifizierten Version, wie oben bereits erwähnt, erfolgreich zur Untersuchung hochempfindlicher Proben eingesetzt. Statt

die Messung komplett im Kontaktmodus auszuführen (1-Pass-Methode), bedient man sich hierbei einer modifizierten 2-Pass-Technik [31, 30, 32]. Die Lokalisierung des interessierenden Objektes auf der Probenoberfläche erfolgt im ersten Durchgang durch Aufzeichnung eines kompletten Topographiebildes im Tappingmodus. Anschließend wird die Messspitze über das zu untersuchende Objekt positioniert und durch vorsichtiges Annähern mit dem Objekt in elektrischen Kontakt gebracht. Sobald eine gute elektrische Kontaktierung erzielt wurde, erfolgte die Aufzeichnung der I-U-Charakteristik.

In ähnlicher Weise wurde auch mit den in dieser Arbeit vorgestellten Leitfähigkeitsexperimenten an den NCCs verfahren. Die Lokalisierung der NCCs erfolgte anstelle des o.e. Tappingmodus im dynamischen Nichtkontaktmodus. Um das Annähern der Messspitze zur elektrischen Kontaktierung mit dem NCC zu kontrollieren, wird nach erfolgter Lokalisierung im Feedback vom Nichtkontaktmodus in den Kontaktmodus umgeschaltet. Näheres zu den apparativen Details des in dieser Arbeit verwendeten CP-AFM ist in Kap. 3.2 zu finden.

Kapitel 3

Aufbau eines KPFM und eines CP-AFM und deren Leistungsfähigkeit

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die in dieser Arbeit angewandten Messmethoden der KPFM und der CP-AFM erläutert wurden ist dieses Kapitel den apparativen Details dieser Messsysteme gewidmet.

Beide RKM-Systeme basieren auf einem kommerziellen AFM-Explorer der Fa. TopoMetrix [Comp2], zu dessen Standardausführung auch der Nichtkontaktmodus gehört. Bisher existierte am Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik ein RKM-System, das speziell als Testsystem für die kontaktlose Fehleranalyse hochfrequenter und hochintegrierter mikroelektronischer Schaltkreise auf der Basis eines EKM konzipiert und aufgebaut worden ist [39, 40]. Dieses Konzept eignete sich nicht zur elektrischen Charakterisierung neuartigen Materialien wie die Nanoparticle coated Microcrystals. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein KPFM- und CP-AFM-System auf der Basis eines Nichtkontakt-AFM entwickelt und aufgebaut, welches im Folgenden vorgestellt wird.

3.1 Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)

In diesem Abschnitt wird der technische Aufbau eines auf einem Nichtkontakt-AFM basierenden Kelvin-Probe Force Mikroskop (KPFM) vorgestellt. Zu dem gehört auch der eigens für diese Arbeit entwickelte Kelvin-Regler. Anschließend werden die mit diesem Gerät erzielten Leistungsdaten des KPFM aufgeführt.

3.1.1 Aufbau eines KPFM an einem Non-contact-AFM

Anhand des in Abbildung 3.1 schematisch dargestellten Blockdiagramms wird der Aufbau des in dieser Arbeit verwendete KPFM näher beschrieben. Dieses KPFM-System besteht aus drei Hauptkomponenten: dem Rasterkopf, dem Topographieregelkreis und dem Kelvin-Regelkreis. In dem Rasterkopf sind alle direkt an der Messung beteiligten Komponenten integriert. Das sind in erster Linie das Cantileversystem, das optische Detektionssystem zur Messung der Cantileverauslenkung (s. auch Kap. 2.1.2) und die Rastereinheit, bestehend aus drei voneinander unabhängigen Rasterpiezos, die die Messspitze über die Probe in allen drei Raumrichtungen (xyz-Richtung) bewegt. Zur Höhenrasterung wird ein Tripod-Scanner mit einem zusätzlichen Schwingungspiezo, dem Bimorph, verwendet, wobei das Bimorph zur elektromechanischen Schwingungsanregung des Cantilevers eingesetzt wird.

Zur Topographieaufzeichnung wird der Cantilever über das Bimorph an seiner 1. Resonanzfrequenz ω_0 zur Oszillation angeregt. Die Anregung des Bimorphs erfolgt über einen Modulator mit der Wechselspannung $U_0 \sin(\omega_0 t)$. Über einen *Phase-Locked-Loop* (PLL) wird die resultierende Oszillationsamplitude A_T des Cantilevers ausgewertet, die sich aus einer Überlagerung der mechanischen und der spannungsinduzierten Oszillation des Cantilevers zusammensetzt. Der PLL generiert dann ein der Oszillationsamplitude proportionales Signal $X(\omega_0)$ und führt das dem nachgeschalteten Topographieregler zu. Dort wird es mit dem eingestellten Sollwert (Dämpfungsfaktor= *Set-Point*), der ein Maß für den Spitze-Probe-Abstand ist, verglichen. Abweichungen vom eingestellten Sollwert infolge topographischer Höhenänderungen der Probe gleicht der Topographieregler durch Generierung einer Stellspannung $U_{z-Piezo}$ aus, die eine Höhenänderung der z-Piezos bewirkt. Diese

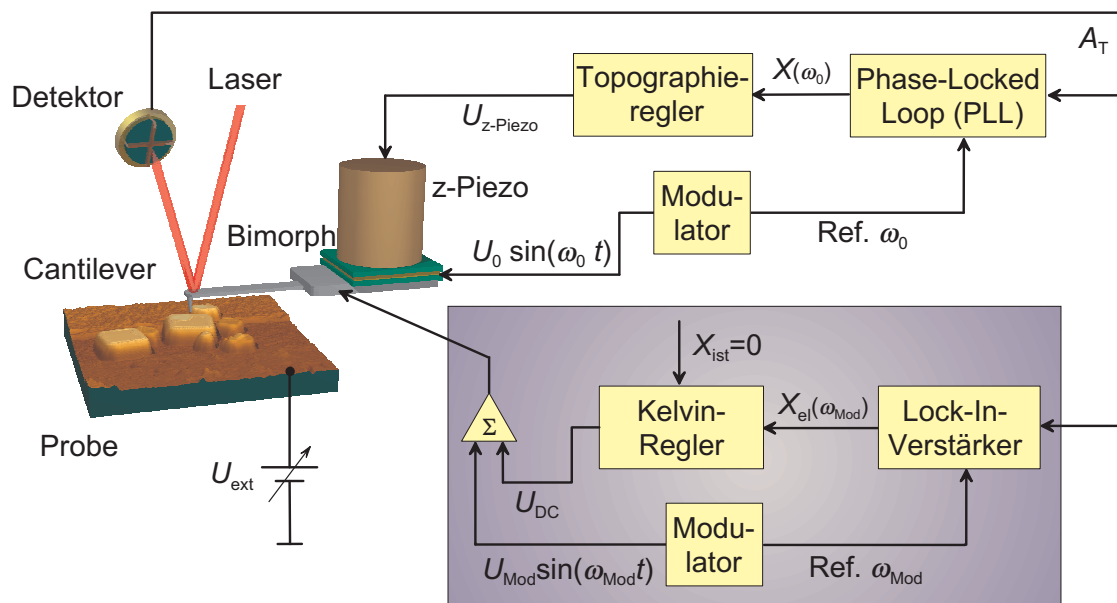


Abbildung 3.1: Erweiterung des NC-AFM-Explorers von TopoMetrix zu einem Kelvin-Force Rastersondenmikroskop.

Stellspannung enthält die Topographieinformation der Probe und wird für spätere Analysen in einem PC abgespeichert.

Für den KPFM-Betrieb sind zusätzliche Komponenten nötig, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und aufgebaut worden sind. Diese zusätzlichen Komponenten sind in Abb. 3.1 farblich unterlegt. Zur Trennung der elektrostatischen Wechselwirkung von den Topographiekräften wird zusätzlich zur Gleichspannung U_{DC} eine Wechselspannung U_{Mod} mit der Modulationsfrequenz ω_{Mod} (vgl. auch Kap. 2.3.1), die kleiner ist als die Resonanzfrequenz ω_0 des Cantilevers, angelegt. Damit erfolgt die Aufzeichnung der Topographie- und der Potentialinformationen bei diesem System simultan, d.h. der Detektor misst eine Überlagerung zweier harmonischer Schwingungen. Dabei wird mit einem Lock-In-Verstärker (LIV) (DSP-Lock-In SR 830, Stanford Research Systems) die vom Detektor bei der Frequenz ω_{Mod} gemessene Amplitude von der spannungsinduzierten Auslenkung des Cantilevers ausgewertet. Der LIV erzeugt am Ausgang ein der Potentialdifferenz ($U_{CPD} + U_{DC}$) proportionales Signal $X_{el}(\omega_{Mod})$, das dem nachgeschalteten Kelvin-Regler als Differenzsi-

gnal zugeführt wird. Der Kelvin-Regler gleicht das Signal X_{el} auf Null ab, indem er die Gleichspannung U_{DC} , die an den Cantilever angelegt wird und der Kontaktpotentialdifferenz U_{CPD} entspricht, auf den Wert der Kelvin-Spannung U_{Kelvin} einstellt (s. Kap. 2.3.1 Gl. (2.32)). Dieses Kelvin-Signal wird zur Darstellung der Potenzialinformation am Display angezeigt bzw. in einem PC für die späteren Ergebnisanalysen abgespeichert.

Der beschriebene Kelvin-Regler wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und basiert auf einem PI-Regler, bestehend aus einem Differenzverstärker und einem Integralregler. In der Literatur sind verschiedene Modelle vorgestellt worden, die auf einem einfachen Aufbau eines PI-Reglers beruhen [92, 93]. Anstelle eines einfachen PI-Reglers wurde hier ein entkoppelter PI-Regler gewählt, bei dem sich das Proportional-Teil (P-Teil) und das Integral-Teil (I-Teil) unabhängig voneinander einstellen lassen [94]. Dieses Design ermöglicht aufgrund der Entkopplung des P-Teils vom I-Teil eine bessere Anpassung an das System und damit eine Steigerung der Kelvin-Regelkreisgeschwindigkeit (vgl. Kap. 3.1.4.1). Dies kommt der Stabilität des Nicht-Kontaktbetriebs zugute, da der Kelvinregelkreis träger als der Topographieregelkreis ist und somit die Zeitkonstante des Kelvinregelkreises für die Wahl der Rastergeschwindigkeit maßgebend ist (vgl. Kap. 3.1.4.1). Das Design hierzu und die zugehörige Beschreibung sind im Anhang A.5 dieser Arbeit beigelegt.

Die Probe selbst wird i.a. direkt mit der Signalmasse verbunden. Die optionale Spannungsquelle U_{ext} wird nur für die Kalibrierung der AFM-Sonden (s. Kap. 4.4.1.1) und zur Justierung des Kelvin-Regelkreises benötigt (s. Kap. 3.1.4.1).

3.1.2 Erweiterung des KPFMs zur Messung des Spannungsabfalls bei HL-Dioden

Zur Bestimmung des lokalen Spannungsabfalls quer zu den HL-Heterostruktur (HS)-Schichten mittels KPFM nach der in Kap. 2.3.3 beschriebenen Messmethode musste der im vorherigen Abschnitt (Kap. 3.1.1) beschriebene Aufbau erweitert werden. Die Erweiterung betraf deshalb die Beschaltung der LED-Probe, um KPFM-Experimente an ihr unter Betriebsbedingungen durchführen zu können. Eine schematische Abbildung des Blockschaltbildes

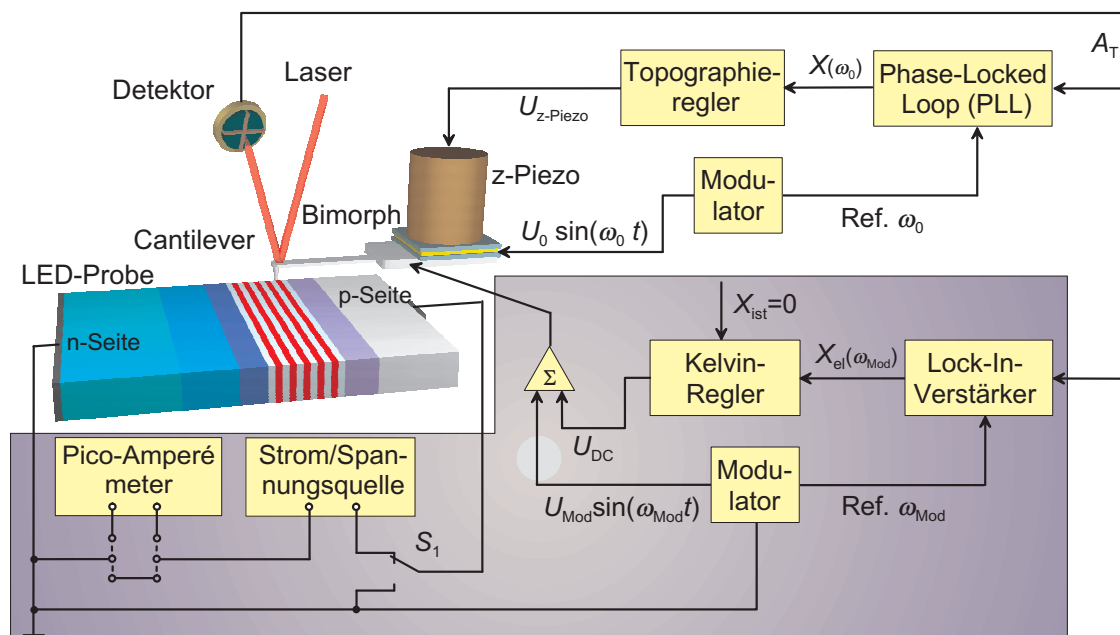


Abbildung 3.2: Erweiterung des Kelvin-Rastersondenmikroskops aus Abb. 3.1 für die Messung lokaler Spannungsabfälle quer zu den Heterostruktur (HS)-Schichtsequenzen einer LED.

ist in Abb. 3.2 zu sehen. Bei der Beschaltung wurde darauf geachtet, dass der n-seitige Kontakt der LED die Bezugselektrode “Masse” sowohl für den Kelvin-Regler als auch für die Spannungsquelle ist. Als Spannungsquelle wurde eine Präzisions-Strom-/Spannungsquelle mit einer 5-stelligen Dekadenschaltung (Fa. Knick, Typ: JS300) verwendet. Damit kann die LED wahlweise mit konstantem Strom oder mit konstanter Spannung betrieben werden. Experimente mit konstantem Diodenstrom bieten die Möglichkeit durch Vergleich der Spannungsabfälle zwischen einer Referenz- und einer gealterten LED Aufschluss über das Alterungsphänomen zu liefern (s. Kap. 5.4.3). Zusätzlich wurde die Schaltung noch mit einem Schalter S_1 versehen, so dass beide Elektroden der LED an Masse gekoppelt werden können. Dieses ist notwendig, falls die KPFM-Messung im nicht-vorgespannten Zustand erfolgen sollte (vgl. Kap. 2.3.3). Zur Kontrolle des Diodenstromes bei KPFM-Experimenten mit konstanter Spannung kann zudem das Pico-Amperémeter (Fa. Keithley, Typ: K6487 [Comp5]) dazugeschaltet werden.

3.1.3 Verwendete Messspitzen für die KPFM

Für die KPFM-Experimente wurden abhängig vom Experiment die in Tabelle 3.1 aufgelisteten kommerziell erhältlichen AFM-Sensoren benutzt. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Cantilevergeometrie (Länge l , Breite b , Dicke d) und damit hinsichtlich ihrer Resonanzfrequenz ω_0 und Federkonstanten D , sowie in ihrer Spitzenform (kegel- oder tetraederförmig) (s. Abb. 3.3). Trägerkörper und Cantilever, sowie Spitze bestehen aus einkristalinem Silizium (Si) und werden in einem Ätzverfahren hergestellt [95]. Zur Vermeidung elektrostatischer Aufladungen werden sie entweder mit Bor (B) (p^{++} -Dotierung) oder Phosphor (P) (n^{++} -Dotierung) hochdotiert und weisen somit einen geringen spezifischen Widerstand von $0.01\Omega\text{cm}$ bis $0.05\Omega\text{cm}$ auf. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit wird durch

Tabelle 3.1: Benutzte AFM-Sensoren

Sensorfabrikat:	μ -Masch [Comp1]		BudgetSensors [Comp3]
Sensor-Typ:	NSC 14 Abb. 3.3a)	NSC 16 Abb. 3.3b)	BS-ElectriMulti75 Abb. 3.4a)
Cantilever-Art	Balken		
Cantilever-Länge l	$125.0\mu\text{m} \pm 5.0\mu\text{m}$	$230.0\mu\text{m} \pm 5.0\mu\text{m}$	$225.0\mu\text{m} \pm 10.0\mu\text{m}$
Cantilever-Breite b	$35.0\mu\text{m} \pm 3.0\mu\text{m}$	$40.0\mu\text{m} \pm 3.0\mu\text{m}$	$28.0\mu\text{m} \pm 5.0\mu\text{m}$
Cantilever-Dicke d	$2.0\mu\text{m} \pm 0.5\mu\text{m}$	$7.0\mu\text{m} \pm 5.0\mu\text{m}$	$3.0\mu\text{m} \pm 1.0\mu\text{m}$
Spitzen-Höhe h_{tip}	$15.0\mu\text{m} - 20\mu\text{m}$		$17.0\mu\text{m} \pm 2.0\mu\text{m}$
Spitzenform	Kegelform (Abb. 3.3c)		Tetraeder (Abb. 3.4b)
Halbkegelwinkel	15°		$25^\circ - 30^\circ$
Federkonstante D	5N/m	40N/m	3N/m
Toleranz	$1.5 - 12.5\text{N/m}$	$25 - 60\text{N/m}$	$1 - 7\text{N/m}$
Resonanzfrequenz f_0	$160\text{kHz} \pm 50\text{kHz}$	$170\text{kHz} \pm 20\text{kHz}$	$75\text{kHz} \pm 15\text{kHz}$
Spitzen-Radius R_{tip}	$< 40\text{nm}$		$< 25\text{nm}$
Beschichtung; Dicke	Pt/Ti; $\sim 10\text{nm}/20\text{nm}$		Cr/Pt; $\sim 5\text{nm}/25\text{nm}$

eine Metallisierung der Oberflächen des AFM-Sensors erzielt. Dies ist eine Voraussetzung für die KPFM. Üblicherweise wird als Beschichtungsmaterial Platin/Titan (Pt/Ti) oder Platin/Chrom (Pt/Cr) verwendet. Die wichtigsten Kenndaten der in dieser Arbeit benutzten AFM-Sensoren sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Zur Vermeidung eines unkontrollierbaren Spitze-Probekontakts im Non-Contact-Betrieb bei den KPFM-Experimenten an den NCCs wurden Nichtkontakt-Sensoren mit größeren Federkonstanten D verwendet, als es für den Kontaktmodus üblich ist. Hierfür sind die MikroMasch-Sensoren zum Einsatz gekommen. Dies hat auch eine Konsequenz für die Wahl der Modulationsamplitude U_{Mod} . Aufgrund der höheren Federkonstante D des Cantilevers wird eine größere Anregungsamplitude gewählt, damit die KPD mit genügend

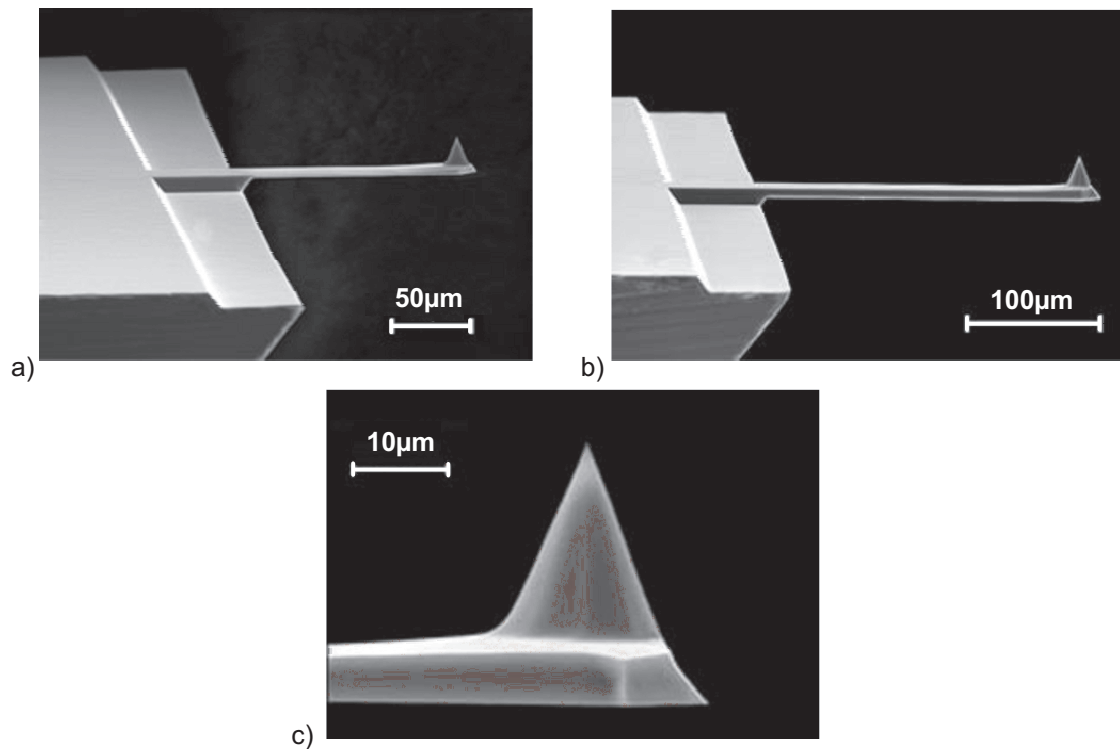


Abbildung 3.3: REM-Bilder der AFM-Sonden von MikroMasch: a) NSC 14-Sensor mit Pt/Ti-Beschichtung, b) NSC 16-Sensor mit Pt/Ti-Beschichtung und c) typische kegelförmige Messspitze der NSC Serie.

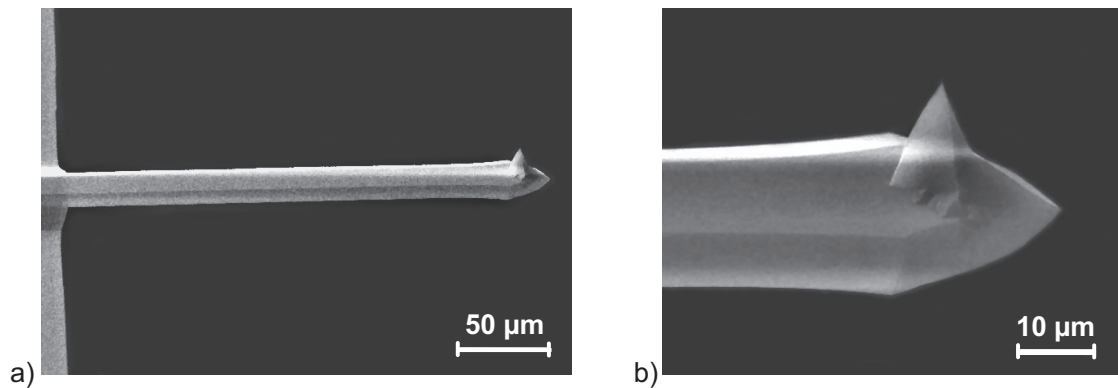


Abbildung 3.4: REM-Bilder der AFM-Sonden von BudgetSensors: a) BS ElectriMulti75-Sensor mit Pt/Cr-Beschichtung , b) typische tetraederförmige Messspitze der BudgetSensors-Serie.

großer Empfindlichkeit gemessen werden kann. Für die KPFM-Messung an LEDs wurden BudgetSensors-Sensoren verwendet. Sie besitzen eine kleinere Federkonstante D und können somit mit kleineren Modulationsamplituden U_{Mod} betrieben werden. Wie später gezeigt wird, ist die Wahl der Modulationsamplitude U_{Mod} ein kritischer Faktor bei der Bestimmung des lokalen Spannungsabfalls an HL-Oberflächen (s. Kap 5.3).

3.1.4 Leistungsdaten des realisierten KPFMs

Für jedes AFM-System existieren verschiedene, das System charakterisierende Mikroskopparameter, die deren Leistungsfähigkeit beschreiben. Sie hängen von vielen Einflußfaktoren wie Umgebungsbedingungen (z.B. Vakuum, Luft, Feuchtigkeit, Temperatur etc.), Cantilevertyp (Geometrie, Form, Beschichtung), Kraftsensormechanismus (optisch, nicht-optisch), von der Art der Anwendung (EKM, MKM (= Magnetische Rasterkraftmikroskopie), KPFM, CP-AFM, etc.) und letztendlich auch der Struktur der Probe ab. Deswegen kann für ein AFM-System kein allgemein gültiges Auflösungsvermögen angegeben werden. Lediglich lassen sich erzielbare Leistungsdaten angeben, die als Momentaufnahmen zu betrachten sind.

3.1.4.1 Reaktionszeit des KPFMs

Die Regelgeschwindigkeit bei einem Nichtkontakt-AFM wird durch die Bandbreite der Cantileveroszillation begrenzt. Im Ultrahochvakuum werden aufgrund fehlender Luftreibung hohe Resonanzgüten Q (typ. 5000-10000) erzielt [96]. Dies bedingt eine Bandbreite B abhängig von der Resonanzfrequenz f_0 des Cantilevers im Hz-Bereich und somit große Zeitkonstanten $\tau = Q/\pi f_0 = 1/\pi B$ im sec-Bereich, was die Regelgeschwindigkeit für die Topographieaufzeichnung deutlich begrenzt. Unter Normalbedingungen können Resonanzgüten Q bis 1000 erreicht werden, womit Zeitkonstanten typischerweise im μsec -Bereich liegen [53].

Abb. 3.5 zeigt ein typisches Resonanzspektrum, welches bei einem offenen Kelvin-Regelkreis mit einem Frequenzanalyzer (HP 8594E) für eine Pt/Ti-beschichtete Messspitze des Typs

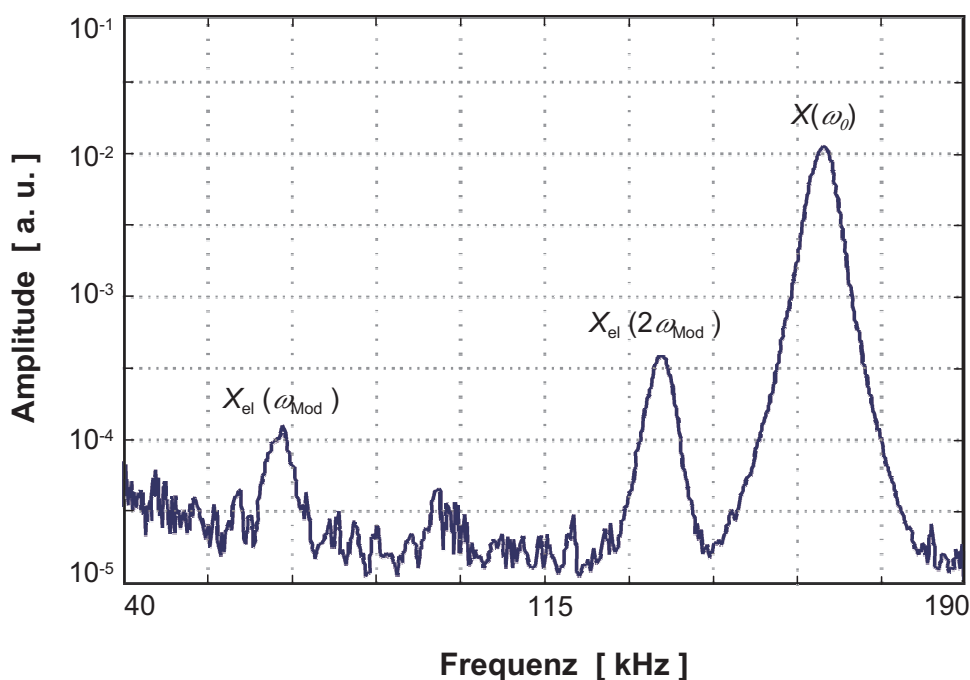


Abbildung 3.5: Gemessenes Frequenzspektrum des KPFMs bei offenem Kelvin-Regelkreis während der Rasterung über einer Au-beschichteten GaAs-Probe mit $U_{\text{Mod}} = 6.0\text{V}$. Verwendete AFM-Sonde: NSC 14 (Pt/Ti)-Beschichtung.

NSC 14 aufgezeichnet wurde. Hierfür wurde eine Modulationsspannung $U_{\text{Mod}} = 6V$ mit einer Modulationsfrequenz $f_{\text{Mod}} = 67.4\text{kHz}$ zwischen der Messspitze und der goldbeschichteten GaAs-Probe angelegt. Zu sehen sind drei Peaks, die den Signalen der Spektralkomponenten der elektrostatischen Kraft $X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}})$ (bei $f_{\text{Mod}} = 67.4\text{kHz}$), $X_{\text{el}}(2\omega_{\text{Mod}})$ (bei $f_{\text{Mod}} = 134.8\text{kHz}$) und der ersten Cantileverresonanz $X(\omega_0)$ (bei $f_0 = 163.5\text{kHz}$) zugeordnet werden. Für die Cantileverresonanz ergibt sich eine Bandbreite B von 1.67kHz und damit eine Zeitkonstante $\tau = 1/\pi B = 190\mu\text{sec}$, womit bei einer Auflösung von 200 Punkten eine maximale Rastergeschwindigkeit von 38msec pro Zeile möglich ist.

Obige Überlegungen gelten auch für den Kelvin-Regelkreis. Da die Messung der spannungsinduzierten Auslenkung des Cantilevers im Amplitudendetektionsverfahren erfolgt, wird auch hier die Zeitauflösung durch die Zeitkonstante der spannungsinduzierten Cantileveroszillation begrenzt. Für das Signal $X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}})$ ergibt sich eine gemessene Bandbreite $B = 4.4\text{kHz}$ und somit eine Zeitkonstante von $\tau = 72\mu\text{sec}$. Dementsprechend sollte auch die Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers in dieser Größenordnung gewählt werden, andernfalls wird bei größeren Lock-In-Zeitkonstanten die Zeitauflösung zusätzlich durch den Lock-In-Verstärker mitbestimmt.

Das wichtigste Kriterium für die Zeitauflösung ist jedoch die Zeitkonstante des Kelvinregelkreises. Sie gibt an, in welcher Zeit der Kelvin-Regler eine sprungartige Signaländerung ausregeln kann und bestimmt letztendlich die zu wählende Rastergeschwindigkeit des KPFM. Zur Ermittlung der Zeitauflösung des Kelvin-Regelkreises wird ein von Jacobs et al. vorgeschlagenes Verfahren angewendet [97]. Es basiert auf der Aufzeichnung der Reglerantwort bei einer Rechteckmodulation der Probenspannung bei einem geschlossenen Kelvin-Regelkreis. Ein entsprechendes Messergebnis ist in Abb. 3.6 zusehen. Es zeigt drei aufgezeichnete Signale: das des Kelvin-Reglers U_{Kelvin} , des Lock-In-Verstärkers X_{el} und des Funktionsgenerators U_{ext} für eine Pt/Ti-beschichtete AFM-Sonde des Typs NSC 14. Für diese Aufzeichnung wurden folgende Einstellungen gewählt: $U_{\text{Mod}} = 4V$ mit $f_{\text{Mod}} = 27\text{kHz}$, $U_{\text{ext}} = 200\text{mV}$ mit $f_{\text{ext}} = 10\text{Hz}$ und $\tau_{\text{LIV}} = 300\mu\text{sec}$ (τ_{LIV} = Lock-In-Zeitkonstante). Die Lock-In-Verstärker-Zeitkonstante wurde groß gewählt, da die Rauschamplitude beim Lock-In-Verstärkerausgangssignal $X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}})$ bei kleineren Zeitkon-

stanten stark ansteigt. Dieses Ergebnis zeigt einen monotonen Anstieg des Kelvin-Regler-Ausgangssignals bei einer sprunghaften Spannungsänderung. Die Zeitkonstante ergibt sich aus der Halbwertsbreite des Lock-In-Signals $X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}})$, welches als Differenzsignal dem Kelvin-Regler zugeführt wird. Für diese Messung wurde die Zeitkonstante zu $\tau \sim 2 \text{ msec}$ ermittelt. Der Kelvin-Regelkreis ist somit deutlich träger als der Topographie-Regelkreis und damit sind die Regelkreise zur Bestimmung der Topographie und der CPD eindeutig entkoppelt. Mit dieser Zeitkonstante des Kelvin-Reglers kann bei einer gewählten Pixelauflösung von 200 Punkten für das KPFM eine maximale Rastergeschwindigkeit von 2.5 Linien pro sec gewählt werden. Ein vom Aufbau her vergleichbares KPFM-System auf der Basis eines Nichtkontakt-Explorer-AFM erreichte eine Kelvinregelkreiskonstante in der Größenordnung von 10 msec [92]. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Kelvin-Regler, der auf

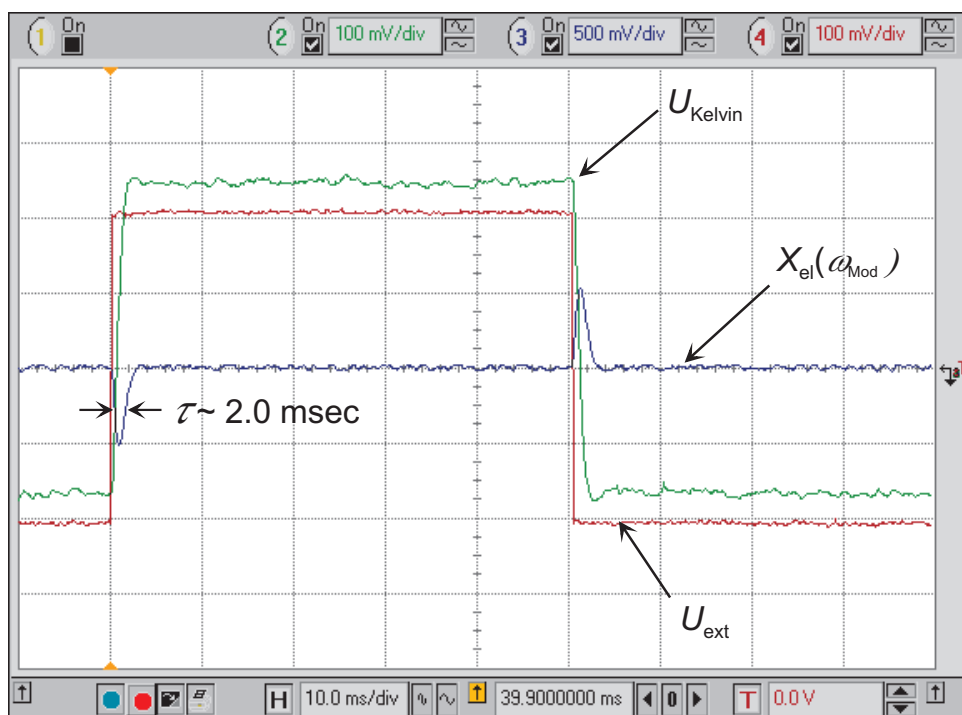


Abbildung 3.6: Zeitauflösung des Kelvinregelkreises: Kelvin-Reglerantwort auf eine 10Hz-Rechteckmodulation der Probenspannung mit der Amplitude $U_{\text{ext}} = 200 \text{ mV}$. Verwendete AFM-Sonde: NSC 14 mit Pt/Ti-Beschichtung.

einem entkoppelten PI-Regler basiert (vgl. Anhang A.5), konnte somit eine Steigerung der Zeitauflösung um den Faktor 5 erzielt werden. Dies wirkte sich positiv auf die Stabilität einer Rasterung aus. Anderenfalls sind für größere Zeitkonstanten niedrigere Rastergeschwindigkeiten notwendig. Die wiederum können bedingt durch längere Rasterzeiten zu einem Driften der Cantileveroszillation und somit zur Instabilität des Spitze-Probe-Abstandes führen.

3.1.4.2 Minimale Spannungsauflösung

Beim KPFM wird die Spannung nicht direkt, sondern indirekt über die durch die elektrostatische Kraft verursachte Auslenkung des Cantilevers gemessen. Somit entspricht die minimale Spannungsauflösung der kleinsten aus dem Rauschen detektierbaren Auslenkungsänderung. Nach Martin *et al.* wird die minimale detektierbare Auslenkung des Cantilevers und damit die minimal detektierbare Kraft auf die Spitze durch das thermische Rauschen des Cantilevers und der Mess- und Regelelektronik begrenzt [98]. Übertragen auf die durch U_{Mod} induzierte Oszillationsamplitude ergibt sich nach Nonnenmacher *et al.* die kleinste messbare Kelvinspannung zu [15]:

$$U_{\text{Kelvin,min}} = \sqrt{\frac{4k_{\text{B}} T D B}{\pi^2 Q \omega_0}} \frac{1}{\epsilon_0 U_{\text{Mod}}} \left(\frac{z}{R_{\text{tip}}} \right) \quad (3.1)$$

Darin sind k_{B} die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, D die Federkonstante des Cantilevers, B die Bandbreite des Messsignals $X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}})$, Q die Resonanzgüte des Cantilevers, ω_0 die Resonanzkreisfrequenz, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, z der Spitze-Probe-Abstand und R_{tip} der Radius des Spitzenapexs.

Für das in Abb. 3.5 gezeigte Beispiel für $U_{\text{Mod}} = 6.0\text{V}$ ergibt sich für das Signal $X_{\text{el}}(\omega_{\text{Mod}})$ nach Gl. (3.1) eine minimale Auflösung von $U_{\text{Kelvin,min}} = 2.5\text{mV}$. Hierfür wurden für die Berechnung folgende Daten für den Cantilever zugrunde gelegt: Aus dem Datenblatt des NSC-14-Typ Cantilevers $R_{\text{tip}} \leq 40\text{ nm}$; $z \approx 5\text{ nm}$; $D \sim 5\text{ N/m}$. Für die Temperatur T

wurde die Zimmertemperatur von $T = 300\text{ K}$ angenommen. Die übrigen Größen wurden aus dem Frequenzspektrum abgelesen: $f_0 = 163.5\text{ kHz}$, $Q = 15.6$ und $B = 4.4\text{ kHz}$. Die ermittelte Spannungsauflösung zeigt somit eine größenordnungsmäßige gute Übereinstimmung mit den experimentellen Angaben in der Literatur, die für die unter Normalbedingungen betriebenen KPFM zwischen 1 mV und 5 mV variieren [73, 99, 100].

Bei kleineren Modulationsspannungen z.B. $U_{\text{Mod}} = 0.5\text{ V}$, wie sie zur Bestimmung des Spannungsabfalls bei HL-LED notwendig sind (vgl. Kap. 5.3), würde die minimal messbare Kelvin-Spannung nach Gl. (3.1) um eine Größenordnung schlechter werden. Allerdings erfolgen die Messungen im Line-Scan, wobei ein und die selbe Linie mehrfach abgefahren und über die sukzessiv aufgezeichneten Messdaten gemittelt wird. Die minimal Spannungsauflösung, bei der noch eine Spannungsdifferenz festgestellt werden konnte, zeigt das Ergebnis eines weiteren Experiments in Abbildung 3.7. Durchgeführt wurde dieses Experiment mit einer BudgetSensors Messspitze und einer goldbeschichteten GaAs-Probe. Die eingestellte Modulationsspannung war $U_{\text{Mod}} = 0.5\text{ V}$ mit der Modulationsfrequenz $f_{\text{Mod}} = 27\text{ kHz}$. Für jede an die Probe angelegte Spannung U_{ext} wurde die resultierende Kelvin-Spannung, die sich aus U_{ext} und U_{CPD} zusammensetzt, jeweils für 20 Linien im Line-Scan aufgezeichnet. Das entsprechende Scan-Ergebnis ist in der 3D-Darstellung in Abbildung 3.7a) zu sehen. Es zeigt die Entwicklung der Kelvinspannung U_{Kelvin} , wenn U_{ext} von 150 mV schrittweise auf 5 mV reduziert wird. Abb. 3.7b) zeigt die statistische Auswertung von Abb. 3.7a). Sie zeigt eindeutig, dass zwischen der angelegten Spannung U_{ext} und der Kelvin-Spannung U_{Kelvin} (schwarze Quadrate, mit Fehlerbalken der Standardabweichung) erwartungsgemäß ein linearer Zusammenhang mit der Steigung $\Delta \sim 1$ besteht. Die Toleranzbalken geben die Schwankung der Kelvin-Spannung U_{Kelvin} pro Pixel an. Bei diesem Verfahren kann trotz der kleinen Modulationsspannung Spannungsdifferenzen von weniger als 5 mV unterschieden werden, was für die Spannungsabfallanalyse an LED mittels KPFM (s. Kap. 5.4) mehr als ausreichend ist.

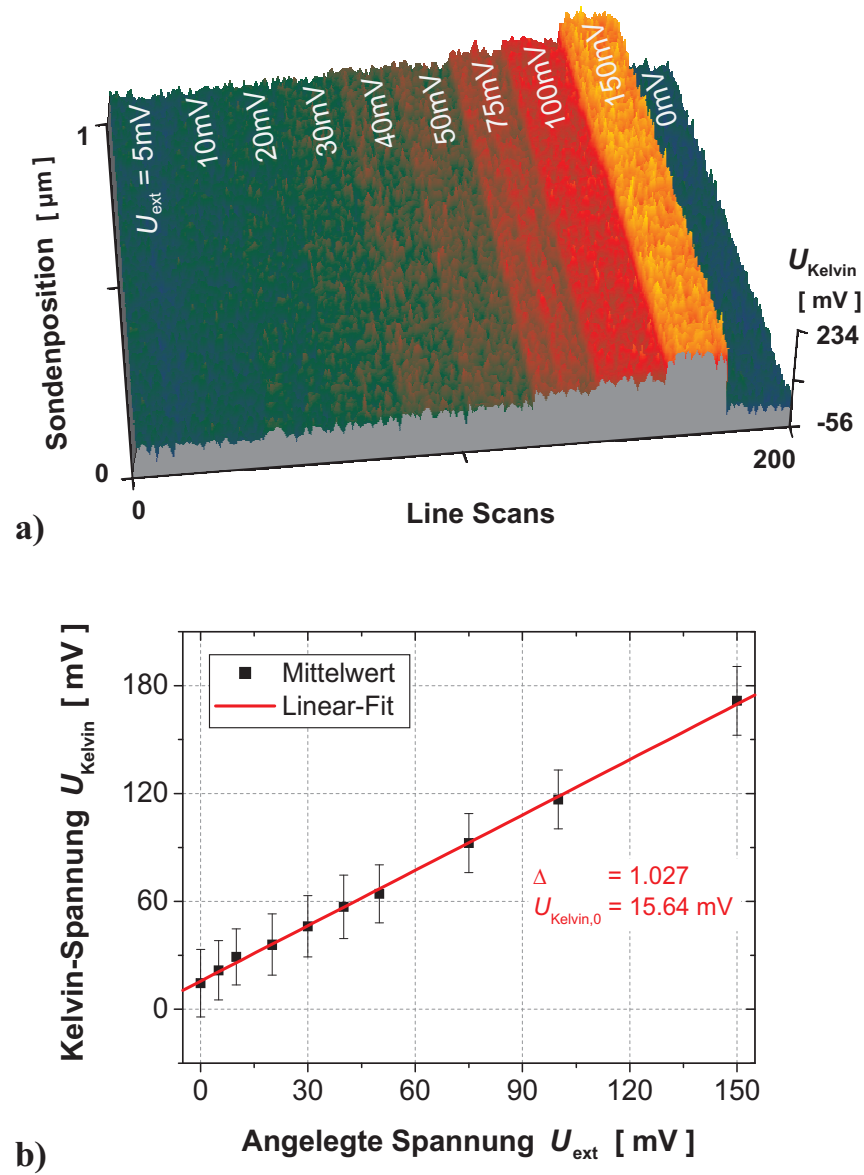


Abbildung 3.7: Bestimmung der Spannungsauflösung des KPFMs auf einer Gold-beschichteten GaAs-Probe: a) 3D-Darstellung von U_{Kelvin} für verschiedenes U_{ext} ; gewähltes $U_{\text{Mod}} = 0.5\text{V}$. Verwendete AFM-Sonde: BS-ElectriMulti75 (Pt/Cr)-Beschichtung. b) Auswertung: Auftragung von U_{Kelvin} über U_{ext} .

3.1.4.3 Ortsauflösung

Die erreichbare Ortsauflösung bei einem RKM-System hängt stark von der Geometrie der verwendeten Messspitze, von der Struktur der Probe (kleine Strukturhöhe, große Strukturhöhe) und vom Betriebsmodus (Kontakt-, Nicht-Kontakt- oder Tappingmodus) ab. Bei groben Strukturen (z.B. Pitchgitter, Leiterbahnen etc.) bestimmen die Seitenwände der Messspitze die Grenze der Ortsauflösung, während bei feinen Strukturen (z.B. Nanopartikel) der Spitzenradius maßgebend ist. Es ist daher prinzipiell möglich, anhand von Kalibrierungsnormen mit bekannten Strukturdimensionen die effektive Spitzengeometrie messtechnisch zu ermitteln und mit Kenntnis dieser die Struktur der Probenoberfläche zu rekonstruieren. [101, 102]

Bei Potenzialmessungen spielt nicht nur die Spitzengeometrie, sondern auch der Abstand der Messspitze zur Probenoberfläche eine große Rolle. Grund hierfür ist die Feldverteilung im Raum zwischen dem Objekt unterhalb der Messspitze und der Messspitze [103].

Ortsauflösung Topographie im Nichtkontaktmodus

Prinzipiell kann die topographische Ortsauflösung durch eine viel feinere Messspitze (kleinerer Spitzenradius und Kegelwinkel) gesteigert werden. Jedoch bewirkt eine solche Messspitze aufgrund ihrer kleinen effektiven Wechselwirkungsfläche eine schlechtere Spannungsauflösung. Folglich muss bei der Auswahl geeigneter Messspitzen ein Kompromiss zwischen der erzielbaren Topographieorts- und der erzielbaren Spannungsauflösung geschlossen werden.

Experimentiell kann die Ortsauflösung im Topographiemodus aus der Halbwertsbreite der Ortsableitung der Flanke an einer Topographiestufe oder an einem Topographie-Dot ermittelt werden. Abb. 3.8 zeigt eine Nicht-Kontakt-Topographieaufnahme von einem Pitchgitter mit einer nominellen Strukturhöhe von 20 nm und einer Pitchgitterperiode von $2\text{ }\mu\text{m}$ (Probe: UG02 [Comp4]). Bei der verwendeten Probe handelt es sich um ein Standard-Kalibrierungspitchgitter auf Si/SiO₂-Basis. Auf der SiO₂-Schicht sind zwischen den Vertiefungen einige Dots und Linien mit einem Durchmesser von mehreren nm, die vom Her-

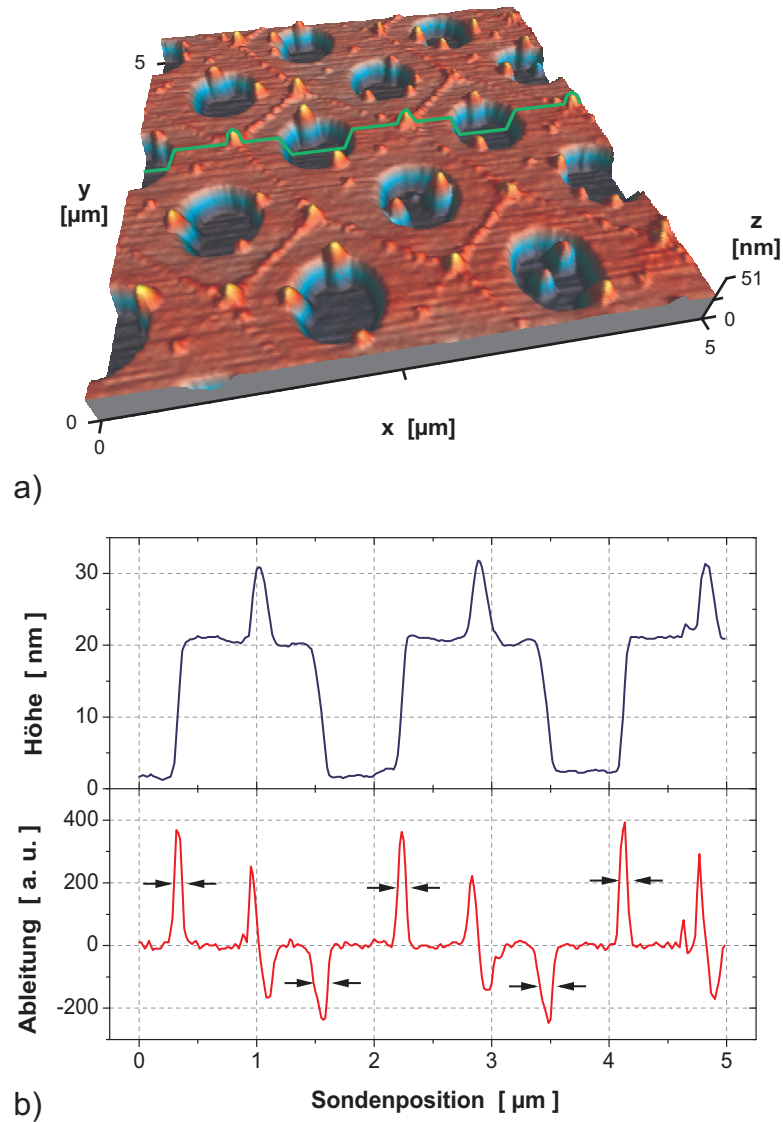


Abbildung 3.8: Bestimmung der topographischen Ortsauflösung des KPFMs an einem $2\mu\text{m}$ -Pitchgitter des Typs UG02 [Comp4] mit einer Strukturhöhe von 20nm a) 3D-Darstellung der Topographie b) Auftragung des Topographie-Line-Scans über die Sondenposition (oben) und deren Ortsableitung (unten).

steller nicht näher spezifiziert worden sind. Diese Aufnahme wurde mit einer (Pt/Ti)-beschichteten AFM-Sonde des Typs NSC-14 generiert. Aus diesem Topographiebild wurde eine Linienmessung extrahiert und differenziert (s. Abb. 3.8b)). Unter der Annahme, dass

die Flanken der Strukturseitenwände fast senkrecht sind, ergibt sich für die in diesem Experiment verwendeten Messspitze (Typ: NSC-14) aus den Halbwertsbreiten der Ortsableitung des Topographieprofils eine im Mittel erzielte Ortsauflösung von $35\text{nm} \pm 7\text{nm}$. Sie entspricht somit der Größe des Spitzenradius dieser Messspitze (vgl. Tabelle 3.1) und damit wird die Ortsauflösung für diese Probe im Wesentlichen durch den Spitzenradius der verwendeten Messspitze begrenzt.

Ortsauflösung Potenzialmessung

Die obigen Überlegungen gelten auch für die Ortsauflösung an einer Potenzialstufe. Zur experimentellen Bestimmung der elektrischen Ortsauflösung bedient man sich einer von Usunami *et al.* vorgestellten Messmethode, indem die Potentialverteilung periodischer HL-Heterostruktur (HS)-Schichten mit variabler Schichtdicke aufgezeichnet werden [104].

In dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der lateralen Potenzialauflösung eine InP/InGaAs-HS-Probe mit sukzessiv abnehmender Schichtperiode verwendet. Die Probe wurde mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie gitterangepasst auf ein InP-Substrat aufgewachsen. Dabei wurden die InP-Schichten mit 10^{19}cm^{-3} n-dotiert und die InGaAs-Schichten waren bis auf die 40nm-Schicht undotiert. Diese Schicht war mit 10^{19}cm^{-3} p-dotiert.

Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abbildung 3.9 zu sehen. Zur besseren Kontrastdarstellung wurde am Kelvinspannungsbild eine eindimensionale Ebenenkorrektur durchgeführt (Abb. 3.9a)). Das Querschnittsprofil in Abbildung 3.9b)(oben) spiegelt die gemessene Variation der Potentialdifferenz $U_{D,s}$ zwischen der n:InP- und der i:InGaAs-Schicht wieder. Die zur Orientierung in das Diagramm eingezeichneten Schichtendicken sind nominelle Werte. Mit herstellungsbedingten Abweichungen der Schichtdicken um einige Nanometer ist zu rechnen. Aus den Halbwertsbreiten der Ortsableitung $\partial U_{D,s}/\partial x$ an den Flanken der Potentialdifferenz zwischen den InP/InGaAs-Schichten in Abb. 3.9b) (unten) ergab sich eine laterale Ortsauflösung von $17\text{nm} \pm 4\text{nm}$, womit gerade noch die 30nm-Schicht von n: InP aufgelöst werden konnte. Ein für diese Art von Probenstrukturen vergleichbares Ergebnis in der Literatur stammt von Usunami *et al.*[104]. Er konnte bei einer InAlAs/InGaAs-Heterostruktur mit dem KPFM gerade noch die 40nm-Schichten auflösen, somit ist die

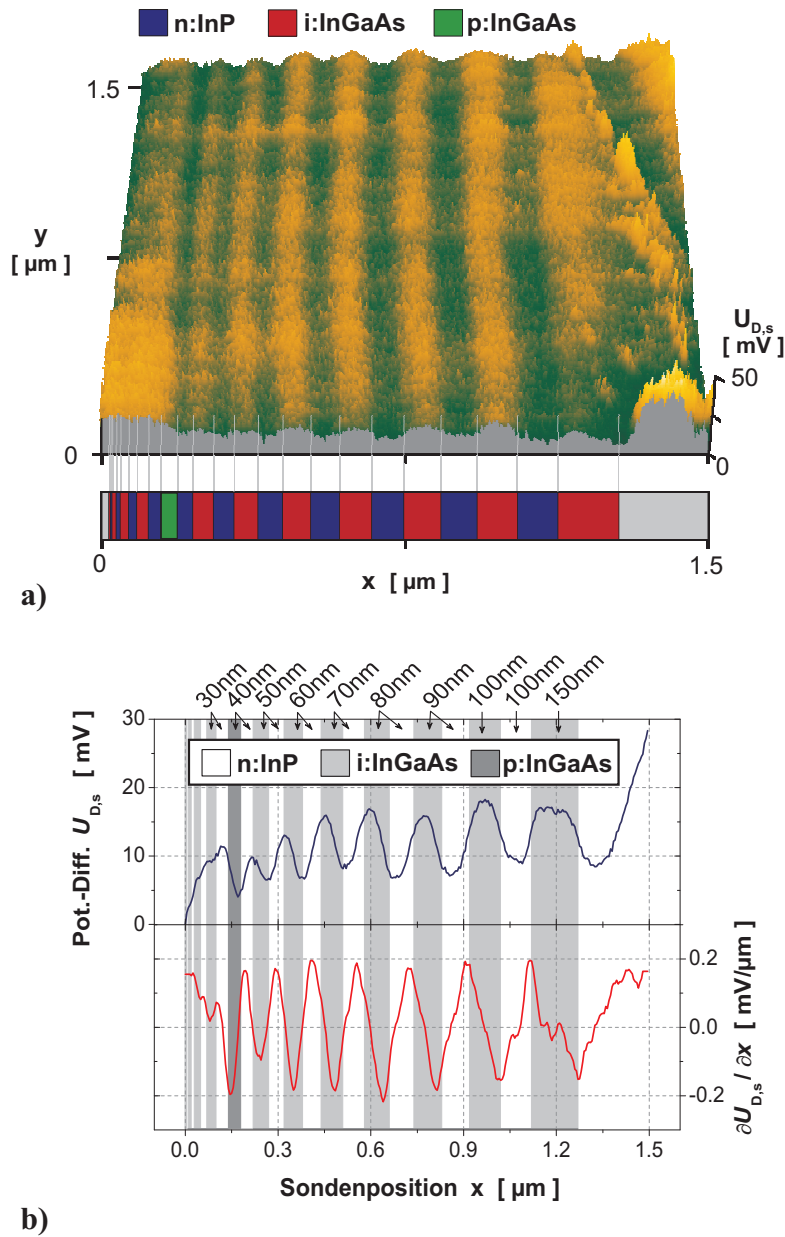


Abbildung 3.9: Bestimmung der lateralen Auflösung des KPFMs bei Potenzialmessungen an einer periodischen InP/InGaAs-Heterostruktur mit variabler Schichtdicke: a) 3D-Darstellung der Potentialdifferenz $U_{D,s}$ aufgezeichnet mit $U_{\text{Mod}} = 0.5\text{V}$ und $f_{\text{Mod}} = 21\text{kHz}$ mit einer BudgetSensors-Sonde (BS-ElectriMulti 75 (Pt/Cr)). b) Auftragung der Potentialdifferenz $U_{D,s}$ und deren Ortsableitung $\partial U_{D,s}/\partial x$ über die Sondenposition x .

hier erzielte laterale Auflösung der Spannungsmessung mit der von Usunami *et al.* ermittelten Auflösung vergleichbar bzw. um ca. 25% besser.

Die Leistungsdaten gelten nur für die in dieser Arbeit verwendete Konfiguration des AFM-Systems und den dabei verwendeten Test-Proben und Messspitzen. Sie können, wie oben erwähnt, von den ermittelten Werten abweichen, wenn am System Änderungen vorgenommen werden, wie z.B. Einbau anderer Messsonden-Typen (Fabrikat anderer AFM-Sondenhersteller) oder Austausch diverser Messkomponenten (Vorverstärker, LOCK-IN-Verstärker etc.). Des Weiteren ist zu beachten, dass bei einem KPFM-System, bei der Potential- und Topographieinformation simultan aufgezeichnet werden, sich die topographische Ortsauflösung durch den Einfluss unkompensierter elektrostatischer Kräfte verschlechtern kann [99, 103, 105, 106, 107].

3.1.4.4 Grenzen der KPFM bei Experimenten an LEDs unter Betriebsbedingungen

Während der Experimente zur Bestimmung des Spannungsabfalls quer zu den HS-Schichten der LED wurde in den Topographiebildern Höhenänderungen beobachtet, die erst in Erscheinung traten, wenn ein genügend großer Diodenstrom floss. In Abb. 3.10 ist ein Vergleich der Höhenänderung aus der Topographiemessung zwischen dem Kontaktmodus und dem Nicht-Kontaktmodus zu sehen. Die Messungen sind für verschiedene Diodenspannungen und somit für verschiedene Diodenströme an der selben AlGaInP-LED durchgeführt worden. Bis zu einer Diodenspannung von 1.5 V sind die Kurven für beide Topographiebetriebsarten nahezu gleich. Oberhalb von 1.5 V wird die Höhenänderung beim Nicht-Kontaktbetrieb nicht linear mit zunehmender Diodenspannung größer (Strich-Punkt-Kurve), während im Kontaktmodus die Kurve (durchgezogene Kurve) deutlich weniger ansteigt.

Der im Kontaktmodus beobachtete Anstieg ist auf die thermische Ausdehnung der AlGaInP-LED unter Betriebsbedingung zurückzuführen. Ausgehend von einem linearen Zusammenhang zwischen der Temperaturänderung ΔT und der Ausdehnung Δl würde sich die

AlGaInP-LED bei einer angenommenen Temperaturänderung von $\Delta T = 3\text{K}$ zwischen 4nm und 5nm ausdehnen. Für diese Berechnung wurden folgende Werte gewählt: Kantenlänge der LED $l = 300\mu\text{m}$; thermische Ausdehnungskoeffizienten für GaP, $\alpha_{\text{GaP}} = 4.65 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, und für GaAs, $\alpha_{\text{GaAs}} = 5.73 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ [108]. Bei einer Diodenspannung von 2.0V wurde eine Höhenänderung von ca. 6.5nm und bei einer Diodenspannung von 2.1V wurde eine Höhenänderung von 7.6nm gemessen. Die obige theoretische Abschätzung zeigt somit eine gute Übereinstimmung mit den im Kontaktmodus gemessenen Höhenänderungswerten. Der stärkere Anstieg oberhalb von $U_{\text{Diode}} = 2.1\text{V}$ ist mit einer möglicherweise stärkeren thermischen Ausdehnung der LED aufgrund der exponentiellen Zunahme des Diodestromes bei linearer Erhöhung der Diodenspannung U_{Diode} zu erklären.

Der stärkere Anstieg der Höhenänderung im Nicht-Kontaktbetrieb könnte auf die Erwärmung des Cantilevers bei genügend starker Lichtemission oder auf die Erwärmung der

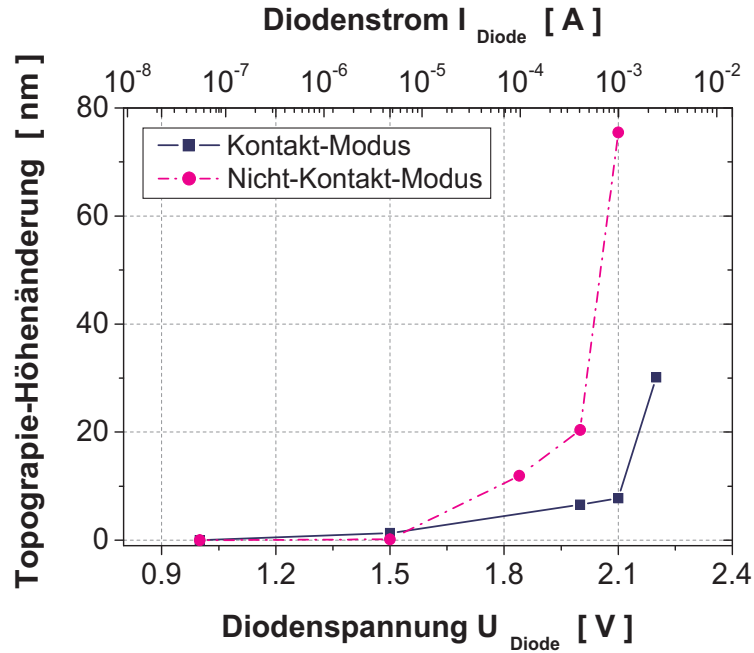


Abbildung 3.10: Vergleich der gemessenen Höhenänderungen zwischen dem Kontakt-Modus und dem Nicht-Kontakt-Modus bei verschiedenen Diodenspannungen.

Umgebung durch die Probe selbst zurückzuführen sein. Die in dieser Arbeit untersuchten LEDs fangen ab 1.7 V an zu leuchten und sind schon bei 1.9 V subjektiv sehr hell. Durch die metallische Beschichtung (Pt/Cr-Beschichtung) der in diesem Experiment benutzten AFM-Sonden (BS-ElectriMulti75, [Comp3]) können sich deren mechanische Eigenschaften durch geringste Erwärmung ändern (Bimetall-Effekt; siehe Zitat auf Seite 6 “Application Notes“ in [41]). Somit ändert sich das Schwingungsverhalten des Cantilevers. Für den dynamischen Nicht-Kontaktbetrieb des AFMs wirkt sich das nachhaltig auf die Topographieaufzeichnung aus. Der Topographieregler interpretiert diese Dämpfungsänderung als Höhenänderung der Probestopographie und sucht diese durch die Änderung des Spitze-Probe-Abstandes auszugleichen, womit eine Topographieartefakt im Topographiebild entsteht. Der wesentliche Grund dafür liegt in der Technik des Nicht-Kontaktbetriebs beim AFM, da die Probetopographie im Abstand konstanter Dämpfungskräfte abgefahren werden. Höhenänderungen führen zur Variation der Cantileverdämpfung, die der Topographieregler ausgleicht. Eine ähnliche Instabilität der Abstandsregelung wurde auch bei einem EKM-Experiment an LED von O’Shea *et al.* beobachtet [109].

Aufgrund dieser Erkenntnis wurde für weitere KPFM-Untersuchungen die Diodenspannung auf 1.86 V beschränkt (vgl. Kap. 5.4), um Verfälschungen der Potenzialmessungen durch die Variation des Spitze-Probe-Abstandes möglichst gering zu halten, da sich die Abstandsänderungen im Proportionalitätsfaktor $\partial C(z)/\partial z$ der Gl 2.31 in Kap. 2.3.1 äußern.

3.2 Conductive Probe-Atomic Force Microscopy (CP-AFM)

Dieser Abschnitt befasst sich mit den technischen Details des CP-AFMs. Es beinhaltet auch den Aufbau einer externen Nicht-Kontaktregelung mit der Möglichkeit im Feedback-Betrieb vom Nicht-Kontakt- in den Kontakt-Modus umzuschalten. Abschließend werden die erreichten Leistungsdaten und Grenzen dieses CP-AFM-Systems als Nano-Prober aufgeführt.

3.2.1 Entwicklung eines Conductive-Probe-AFM (CP-AFM)

Der in Abbildung 3.11 schematisch dargestellte Aufbau des in dieser Arbeit entwickelten und aufgebauten CP-AFMs basiert ebenfalls wie das oben beschriebene KPFM auf einem kommerziellen NC-AFM [110]. Die wesentlichen Komponenten, die aus einem NC-AFM ein CP-AFM machen, sind farblich unterlegt. Dabei sind Spitze und Probe über 2 abgeschirmte Koaxialleitungen mit dem Pico-Ampèremeter (Keithley, K6487 [Comp5]) verbunden. Dieses Pico-Ampèremeter besitzt eine interne Spannungsquelle, womit eine verlust- und rauscharme Strommessung gewährleistet ist.

Die Kommunikation des Pico-Ampèremeters mit dem PC erfolgt über eine IEEE-488-Schnittstelle, von wo aus die Steuerung des Gerätes und die Sicherung der Messdaten durchgeführt werden. Zur Aufzeichnung der I-U-Charakteristik wurde eigens dafür mit LabView (National Instruments [Comp6]) ein Programm entwickelt, welches neben einer kontinuierlichen Datenaufzeichnung und -sicherung auch die Steuerung des Gerätes und die Visualisierung der gemessenen Rohdaten am Bildschirm übernimmt [111]. Dies Labview-Programm wurde so programmiert, dass bei der Aufzeichnung der I-U-Charakteristik die Spannung in beide Richtungen von 0V auf den eingestellten Maximalwert hochgefahren werden kann und wieder zurück auf 0V.

Die kommerzielle Visualisierungs- und Steuersoftware des RKM (SPMLab, TopoMetrix [Comp2]) enthält eine interne Schutzeinrichtung, die ein Umschalten vom Nicht-Kontaktmodus

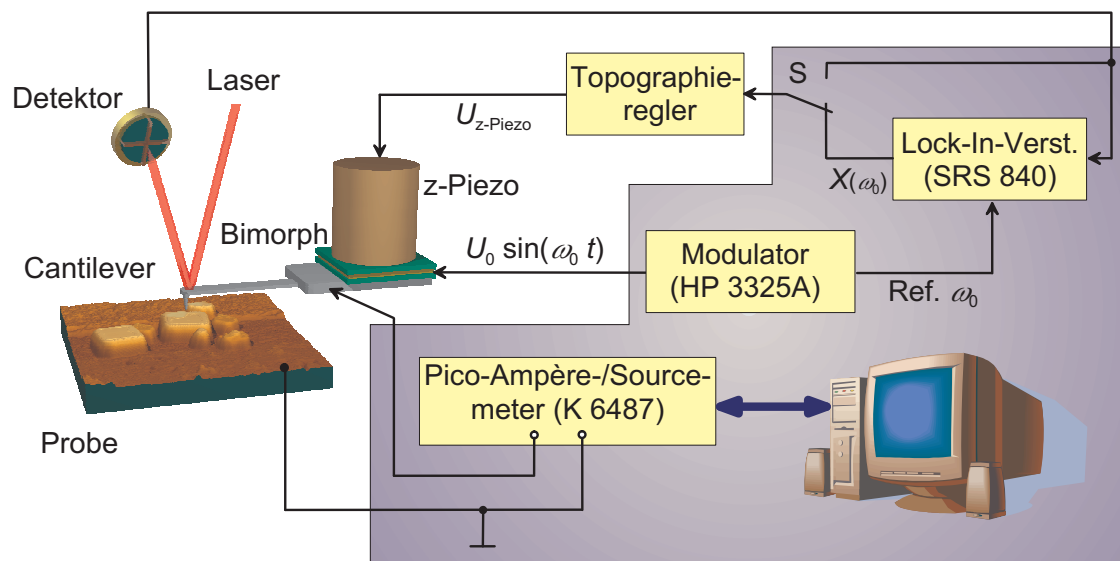


Abbildung 3.11: Erweiterung des NC-AFM-Explorers von TopoMetrix zur Messung lokaler Strom-Spannungs (I - U) -Charakteristika von NCCs.

in den Kontaktmodus im sogenannten Feedback-Betrieb blockiert. Deswegen wurde eine externe Nichtkontaktregelung aufgebaut, um diese Blockade zu umgehen. Dabei wird das Detektorsignal direkt abgegriffen und sowohl dem Lock-In-Verstärker (DSP-Lock-In SR 840, Stanford Research Systems) als auch dem Umschalter S zugeführt. Dadurch kann im Feedback-Betrieb die Umschaltung zwischen dem Kontaktmodus und dem Nicht-Kontaktmodus über der Umschalter S erfolgen. Die resonante Anregung des Cantilevers erfolgt statt über die interne Modulationkarte des TopoMetrix-AFM-Systems über einen externen Funktionsgenerator (HP 3325A, Synthesizer/Funktionsgenerator). Das Lock-In-Signal wird dann als Regelgröße über den Umschalter S dem internen Topographie-Regler des Topometrix-AFM-Systems zugeführt. Nach erfolgter Topographieaufzeichnung und der Lokalisierung des Messortes für die I - U -Charakteristik erfolgt die Abschaltung des Topographiereglers und der Cantileveranregung. Anschließend kann mit dem Schalter S in den Kontaktmodus umgeschaltet und die Spitze mit der Probe unter Beobachtung des Detektorsignals in den Kontakt gebracht werden. Sobald die Spitze mit der Probe in den Kontakt getreten ist und sich eine bestimmte Auflagekraft eingestellt hat, die über den Set-Point

vorgegeben wurde, wird der Topographieregler zur Stabilisierung der eingestellten Position wieder aktiviert.

Wegen der großen Spannungen, die an die Proben angelegt werden, erwartet man elektrische Felder in der Größenordnung von einigen 10^6Vm^{-1} . Diese hohen elektrischen Felder können unter Normalbedingungen zu Lichtbogenentladungen zwischen der Messspitze, die sich auf dem Nanoparticle Coated Microcystal befindet, und dem Goldsubstrat führen. Zur Unterdrückung dieser Effekte wurde eine Stickstoff-Kammer mit einem Heizelement für das CP-AFM entwickelt. Dadurch finden die CP-AFM-Messungen in der Stickstoffatmosphäre statt. Das Heizelement wurde mit einem Peltierelement realisiert und dient zum Ausheizen der Proben vor den Leitfähigkeitsexperimenten, um den evtl. vorhandenen Wasserfilm zu soweit wie möglich zu entfernen. Mit diesem Peltierelement kann die Probe bis zu 70°C erhitzt werden. Dieser Temperatur wird die Probe vor den Messungen unter starker Stickstoffzufuhr ca. 1 bis 2 Stunden ausgesetzt.

3.2.2 Auswahl geeigneter Messsonden für das CP-AFM

Die Anforderung an eine AFM-Sonde für die Leitfähigkeitsmessung an einzelnen Nanoparticle Coated Microcrystals (NCC, s. auch Kap. 4.1) waren hoch. Erstens müssen sie eine sehr gute Leitfähigkeit aufweisen, damit der Messspitzen-Widerstand gegenüber dem Proben-Widerstand vernachlässigt werden kann. Zweitens dürfen sie keinen zu kleinen Spitzenradius haben, um eine genügend große Kontaktfläche zu gewährleisten, da die Gefahr besteht, die Probe durch mögliche thermische Überbelastung infolge großer Stromdichte bei kleinen Kontaktquerschnittflächen zu zerstören. Zudem müssen sie auch noch für den Nicht-Kontakt-Betrieb geeignet sein, damit die NCC im ersten Durchgang mittels Topographieaufzeichnung lokalisiert werden können. Metallbeschichtete Sonden besitzen gegenüber den unbeschichteten Si-Sonden, welche hoch mit Bor (B) oder Phosphor (P) (typ. $10^{20-21} \text{cm}^{-3}$) dotiert sind, den Vorteil, einen sehr geringen spezifischen Widerstand zu haben (typ. $10^{-6} - 10^{-5} \Omega \text{cm}$). Allerdings neigen sie zur Abnutzung der Beschichtung beim

physikalischen Kontakt mit der Probe. Bei den handelsüblichen unbeschichteten Si-Sonden ist der Spitzenradius mit $<20\text{nm}$ wiederum zu klein, um einen guten elektrischen Kontakt herzustellen. Zudem können sie bei kleinen Auflagekräften wegen der kleinen Kontaktfläche hohe Druckkräfte erzeugen, die den Nanoparticle coated Microcrystall (NCC) zerstören können. Aus diesem Grunde fiel die Wahl auf die diamantbeschichteten Messspitzen des Typs CDT-NCHR der Fa. Nanosensors [Comp7]. Der Messsensor besteht aus einem herkömmlichen mit P dotierten Si-Cantilever auf dessen gesamter Oberfläche eine mit B dotierte polykristalline Diamantschicht aufgedampft wurde. Aufgrund der Korngröße des Diamantstaubs (typ. einige 10 nm) muss diese Schicht ca. 100 nm dick aufgedampft werden, um eine gleichförmige Beschichtung zu gewährleisten. Dies bedingt somit einen größeren Spitzenradius (ca. 100 – 200 nm) und eine höhere Oberflächenrauigkeit (ca. 10 nm) [112] wie es in Abb. 3.12 zu sehen ist.

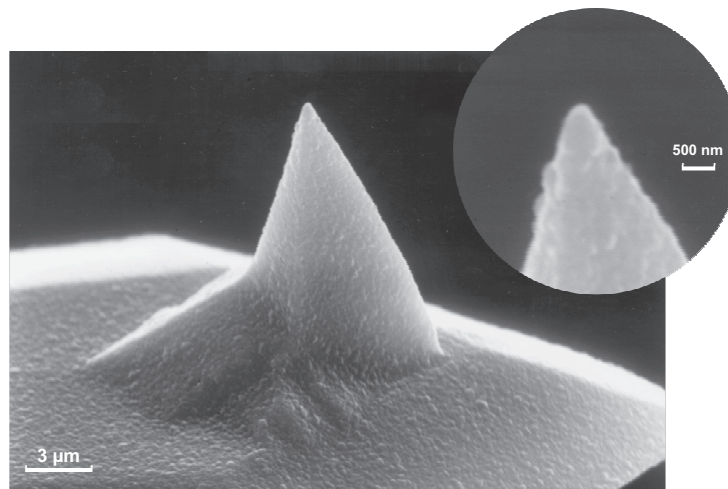


Abbildung 3.12: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen eines diamantbeschichteten AFM-Sensors der Fa. Nanosensors [Comp7]. Sensortyp: CDT-NCHR.

Durch die hohe Dotierung mit B (typ. $p^{++} \sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$) wird die Diamantbeschichtung leitfähig und erreicht auf diese Weise einen spezifischen Widerstand zwischen 3×10^{-3} und $5 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$. Weitere spezifische Kenndaten dieses Sensortyps sind in Tabelle 3.2

zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Technische Daten des AFM-Sensors CDT-NCHR

Sensortyp: Nanosensors CDT-NCHR (s. a. Abb. 3.12) [Comp7]	
Cantilever-Länge l	$125.0 \mu\text{m} \pm 5.0 \mu\text{m}$
Cantilever-Breite b	$30.0 \mu\text{m} \pm 5.0 \mu\text{m}$
Cantilever-Dicke d	$4.0 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$
Spitzen-Höhe h_{tip}	$12.0 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$
Spitzenform	Tetraeder mit Halbkegelwinkel $20^\circ - 25^\circ$
Federkonstante D	42 N/m Variiert: $28 - 78 \text{ N/m}$
Resonanzfrequenz f_r	$320 \text{ kHz} \pm 70 \text{ kHz}$
Spitzen-Radius R_{tip}	$100 - 200 \text{ nm}$

3.2.3 Stromauflösung und minimal notwendige Auflagekräfte

Da bei den I-U-Experimenten an NCCs sehr kleine Ströme erwartet werden, ist die Anforderung für die minimale Auflösbarkeit des Stromes entsprechend hoch. Das verwendete Pico-Ampère-Meter (K6487, Keithley [Comp5]) selbst hat laut Datenblattangabe ein Stromauflösungsvermögen von $I_{\text{min}}^{\text{K6487}} = 20 \text{ fA}$. Jedoch hängt die minimal erreichbare Stromauflösung vom Aufbau des Gesamtsystems ab. Gemindert wird sie durch parasitäre Einflüsse realer Messleitungen, Steckverbindungen und Probenhalter [113]. Die Störungen können mannigfaltige Ursachen haben, die ausführlich in der Referenz “*Low Level Measurements*“ von Keithley beschrieben sind [113]. Experimentell kann die untere Grenze, bei der noch eine Stromänderung vom Signalrauschen des Messsystems unterschieden werden kann, folgendermaßen ermittelt werden. Hierfür gibt es zwei möglichen Messmethoden. Entweder man bringt die Messspitze direkt mit dem gold-beschichteten Substrat in den Kontakt und misst den Strom, oder man hält die Messspitze ca. 1 bis $2 \mu\text{m}$ über das gold-beschichtete

Substrat und misst den Strom im Nicht-Kontakt. In beiden Fällen ergab sich eine untere Grenze der Stromauflösbarkeit des CP-AFM von $I_{\min}^{\text{CP-AFM}} \leq 5 \text{ pA}$.

In der Literatur werden Werte für die Auflagekräfte F_{press} zwischen $10 \mu\text{N}$ und $50 \mu\text{N}$ angegeben, die für eine gute elektrische Kontaktierung der C-AFM-Messspitzen auf Probenoberflächen notwendig sind [89]. Begründet wird dies damit, dass die auf den Werkstoffoberflächen angelagerten Filme, bestehend aus isolierenden Fremdstoffen (z.B. organische Rückstände aus der Herstellung der Proben), Oberflächenoxiden und Kontaminationen (z.B. Wasserfilm), erst bei diesen Werten durchstoßen werden können. Ebenso wird bei diesen großen Kräften der Kontaktwiderstand zwischen der Messspitze und der Probe minimal. Jedoch können derart große Auflagenkräfte einen großen Druck im Kontaktbereich zwischen der Spitze und der NCC-Oberfläche erzeugen und dabei den NCC zerstören. Zur Verifikation der minimal notwendigen Auflagekraft $F_{\text{press,min}}$ wurden Experimente durchgeführt. Ermittelt wurde die minimal notwendige Auflagekraft mit einer Messmethode (s. Abb. 3.13a)), bei der die Auflagekraft F_{press} über das z-Piezo variiert und der gemessene Strom als Funktion der Anpresskraft für eine konstante angelegte Spannung U_{appl} aufgetragen wird. Ein exemplarisches Ergebnis der Strom-Kraft-Charakteristik (I-F-Charakteristik) zeigt Abb. 3.13b) für eine eingestellte Gleichspannung $U_{\text{appl}} = 5 \text{ mV}$. Aufgenommen wurde die Kurve auf einem gold-beschichteten semi-isolierendem GaAs-Substrat, dessen Goldschicht ca. 100 nm dick war. Bei dieser Messung wurde zunächst die Kraft F_{press} sukzessiv bis zum Maximalwert (Grenze der maximal messbaren Cantileverauslenkung) erhöht und anschließend wieder sukzessiv reduziert. Pro Messpunkt wurden 100 Messwerte aufgezeichnet und über diese gemittelt. Die durchgezogene Kurve zeigt deutlich, dass der Strom mit steigendem F_{press} bis $1.9 \mu\text{N}$ zunächst näherungsweise linear ansteigt und allmählich bis ca. $4 \mu\text{N}$ abflacht. Oberhalb von $4 \mu\text{N}$ nimmt er einen konstanten Wert an. Entsprechend nimmt auch der gesamte Kontaktwiderstand von einigen $100 \text{ M}\Omega$ auf einige $\text{k}\Omega$ ab [37, 114]. Begründet werden kann die Zunahme des Stromes mit der Zunahme der elektrischen Kontaktfläche zwischen dem Spitzenapex und der Probenoberfläche bei zunehmender Kraft F_{press} . Die Spitze wird etwas in die Goldschicht hineingedrückt, wodurch sich die Kontaktfläche zwischen Spitzenapex und Probe vergrößert. Bei der sukzessiven Reduktion von

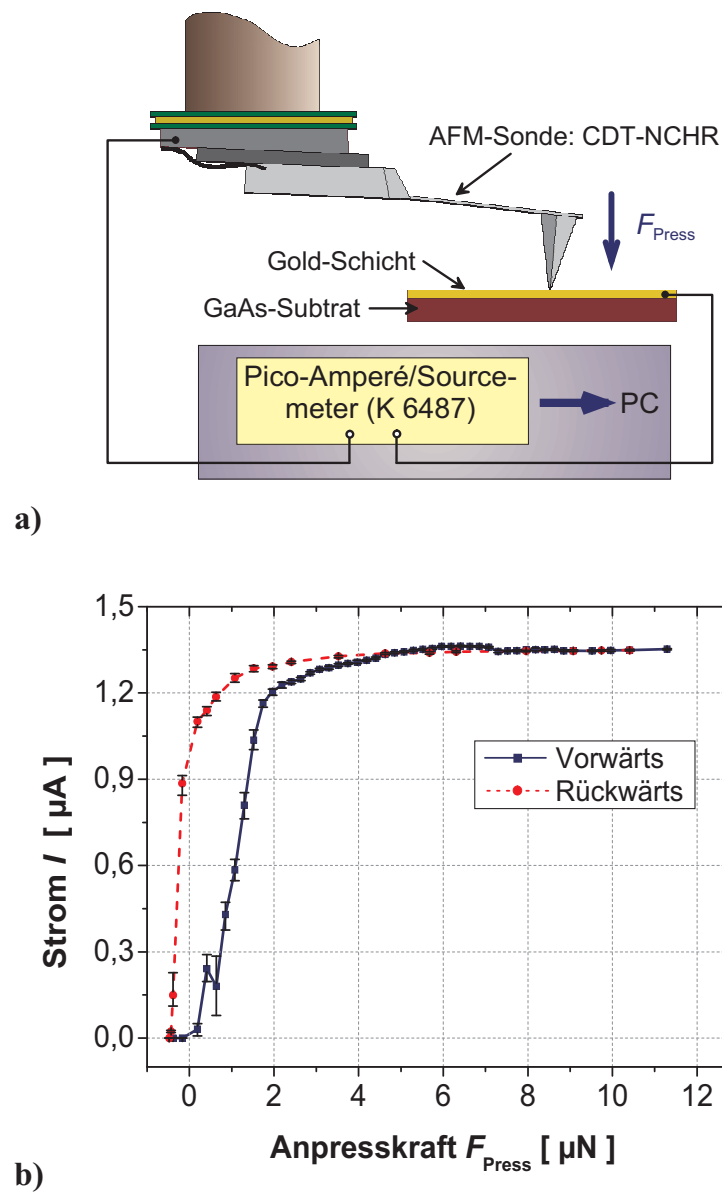


Abbildung 3.13: Strom-Kraft-Kurve zu Ermittlung der minimal notwendigen Auflagekraft F_{press} für einen guten elektrischen Stromkontakt. a) Messmethode b) I-F-Charakteristik für $U_{\text{appl}} = \text{const} = 5\text{mV}$

F_{press} in der I-F-Charakteristik ist eine Hysterese zu beobachten, die durch das Anhaften der Spitze auf der Probe infolge des Adhäsions- und/oder des Kapillareffekts verursacht worden ist.

In einem weiteren Experiment wurde das Strom-Spannungs (I-U)-Verhalten für verschiedene Auflagekräfte F_{press} untersucht. Dieses Experiment sollte klären, ob die Messspitze bei kleinen F_{press} noch Ohmsches Verhalten zeigt. Diese Kenntnis ist notwendig, damit es nicht durch Widerstandseffekte höherer Ordnung zu Fehlinterpretationen der I-U-Charakteristik von den NCCs kommt. Daher wurden jeweils für die Auflagekräfte $F_{\text{press}} = 0.1 \mu\text{N}$, $0.6 \mu\text{N}$ und $3.7 \mu\text{N}$ Strom-Spannungs-Messungen durchgeführt, die in Abb. 3.14 zu sehen sind. Für zu kleine Kräfte, in diesem Fall für $F_{\text{press}} = 100 \text{ nN}$, besteht offensichtlich kein vernünftiger elektrischer Kontakt zwischen der Spitze und der Probe (—■— -Kurve). Bei größeren Kräften $F_{\text{press}} = 0.6 \mu\text{N}$ (—●— -Kurve) und $F_{\text{press}} = 3.7 \mu\text{N}$ (—★— -Kurve) besteht zwischen dem Strom I und der angelegten Spannung U_{appl} ein linearer Zusammenhang mit unterschiedlicher Steigung. Die Steigung der $0.6 \mu\text{N}$ -Kurve weist mit 0.52 mS einen größeren Widerstand von $1.93 \text{ k}\Omega$ auf als die $3.7 \mu\text{N}$ -Kurve, dessen Widerstand sich aus der Steigung zu $1.62 \text{ k}\Omega$ ergibt. Wie sich später zeigen wird (s. Kap. 4.4.2) kann der Widerstand

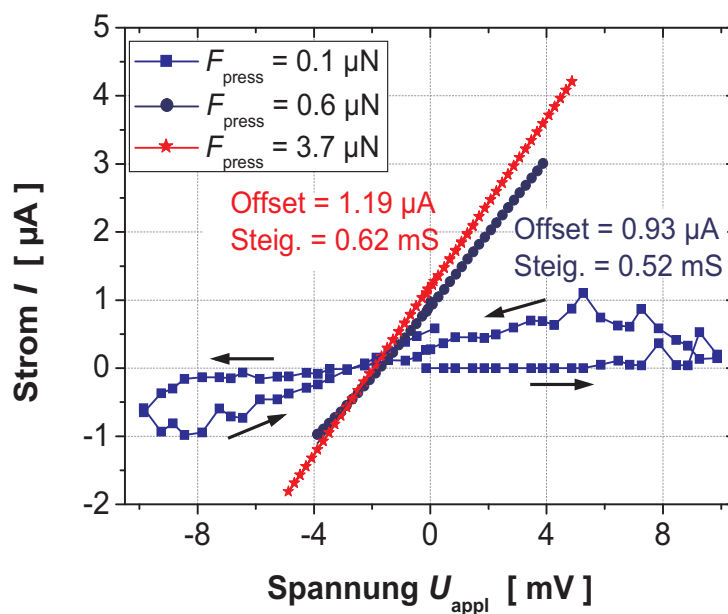


Abbildung 3.14: I-U-Charakteristik auf Gold für verschiedene Auflagekräfte $F_{\text{press}} = 0.1 \mu\text{N}$, $0.6 \mu\text{N}$ und $3.7 \mu\text{N}$.

in dieser Größenordnung im Vergleich zu dem der NCCs (von $G\Omega$ bis $T\Omega$) vernachlässigt werden.

Die Praxis zeigte, dass bei Kräften $F_{\text{press}} > 1.0 \mu\text{N}$ die NCCs durch hohe mechanische Belastungen zerstört werden können. Deswegen wurde als Kompromiss für die Durchführung der Leitfähigkeitsexperimente an den NCCs (vgl. Kap. 4.4.2) die minimale notwendige Auflagekraft auf $F_{\text{press,min}} = 0.6 \mu\text{N}$ festgelegt. Zur Überprüfung, ob sich die Referenzkurve nach dem Experiment geändert hat, wurden derartige Messungen vor und nach der Leitfähigkeitsmessung an den NCCs durchgeführt.

Des Weiteren weist sowohl die $0.6 \mu\text{N}$ - als auch die $3.7 \mu\text{N}$ -Kurve einen Stromoffset von ca. $1 \mu\text{A}$ auf. Dieser Offset ist auf den Photoeffekt des Cantilevers zurückzuführen, der durch den HL-Laser des Kraftsensors verursacht wird [37]. Bei einem separaten Experiment wurde eine Photospannung in der Größe von einigen mV gemessen, die in dem Moment verschwindet, wenn der Laser abgeschaltet wird.

Zur Vermeidung kritischer Stromdichten (Größenordnung: 10^7 A/cm^2 [32]) durch kleine Kontaktflächen muss der Strom geräteseitig begrenzt werden. Es wird angenommen, dass die Kontaktflächen zwischen der Messspitze und der Probe in der Größenordnung von einigen $10^{-3} \mu\text{m}^2$ liegen. Bezogen auf diese Annahme ergibt das eine kritische Stromstärke von einigen hundert μA . In der Praxis zeigte sich jedoch, dass auch diese Werte zu groß waren, wie es bei den Experimenten mit einem CP-AFM in einer Diplomarbeit gezeigt wurde [115]. Dabei wurde festgestellt, dass bei Stromstärken von $10 \mu\text{A}$ das Gold im Kontaktbereich um die Messspitze infolge extremer thermischer Erwärmung schmelzen kann. Die Diamant-Messspitze selbst bleibt dabei unbeschädigt, da sie einen wesentlich höheren Schmelzpunkt (ca. 3820°C) besitzt, als das Gold der Probe (ca. 1064°C). Aus diesem Grund wurde der Strom geräteseitig auf $20 \mu\text{A}$ begrenzt.

Kapitel 4

Elektrische Charakterisierung von Nanoparticle coated Microcrystals

4.1 Einführung

Dieses Kapitel behandelt die elektrische Charakterisierung eines neuartigen Materialsystems, den Nano-Particle coated Microcrystals (NCC). Dieses Materialsystem setzt sich zusammen aus einem hoch-isolierenden, quaderförmigen Mikrokristallkern, auf dessen Kristalloberflächen ligandenstabilisierte Nanopartikel anhaften. Nähere Erläuterungen hierzu erfolgen weiter unten im Kapitel 4.2. Die Untersuchungen eines solchen Bausteins waren Teilaufgabe eines im Rahmen von der europäischen Union (EU) geförderten Projektes.

Dieses EU-Projekt unter dem Namen “ESCHER“ gehörte zu einem Teil des von der EU geförderten wissenschaftlichen Programmes zur Erforschung und Entwicklung neuer zukünftiger Technologien auf der Basis der *Selbstorganisierenden Strukturen* (Bottom-up-Technologie), die als kostengünstige Alternative zu der konventionellen Lithographietechnik (Top-down-Technologie) angesehen wird.

Das EU-Projekt “ESCHER“ befasst sich mit der Evaluierung des o. e. neuartigen Materialsystems, dem NCC, das als mögliches Materialsystem aus der Bottom-up-Technologie für die zukünftige Nanoelektronik gehandelt wird. Das Konsortium zur Bearbeitung dieses

Projektes bestand aus der *University of Strathclyde* in Schottland [Univ2], der *University College London* in England [Univ1], dem *Institute of Microelectronics* in Griechenland [Inst1] und der damaligen Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, der jetzigen Universität Duisburg-Essen [Univ3, Univ4]. Der *University College London* oblag die Projektkoordination und die theoretische Modellbildung der NCCs einschließlich der Adaption des Modells mit den experimentellen Ergebnissen. Die *University of Strathclyde* befasste sich schwerpunktmäßig mit der Synthese zur Herstellung von NCCs. Das *Institute of Microelectronics* übernahm neben dem Arbeitsschwerpunkt der Chipentwicklung für die NCCs auch die Aufgabe zur elektrischen Charakterisierung. Die hauptsächliche elektrische Charakterisierung oblag der Universität Duisburg-Essen. Des Weiteren übernahm die Universität Duisburg-Essen auch die Entwicklung einer Depositionstechnik für die Deposition der NCCs auf den hierfür speziell entwickelten Chips sowie deren Vermessung mittels Rasterkraftmikroskopie.

Die elektrische Charakterisierung der NCCs wurde innerhalb der Universität Duisburg-Essen sowohl am Lehrstuhl für *Halbleitertechnik/-Technologie* (HLT) als auch am Lehrstuhl für *Werkstoffe der Elektrotechnik* (WET) durchgeführt, jedoch mit unterschiedlichen Messtechniken. Die Experimente zur elektrischen Charakterisierung der NCCs mittels der KPFM und der CP-AFM wurden bei der WET durchgeführt, währenddessen die HLT hierfür Interdigitalstrukturen benutzte, die mit Mikroprobern kontaktiert wurden. Die elektrische Charakterisierung war einer der wesentlichen Schwerpunkte des “ESCHER“-Projektes, da hieraus Informationen über das elektrische bzw. elektronische Verhalten der NCCs gewonnen werden. Beispielsweise können aus der KPFM-Messung Informationen über Potenzialdifferenzen zwischen zwei NCCs unterschiedlicher Nanopartikelbeschichtung gewonnen werden. Viele Steuerfunktionen in der HL-Elektronik beruhen auf dem Feldeffekt bzw. auf der Ventilwirkung an Sperrschichten zwischen Metall-HL-Übergängen (Schottky-Kontakte). Aus der Strom-Spannungs-Charakteristik können Informationen über das Transportverhalten der Ladungsträger durch den Partikelmantel der NCCs gewonnen werden. Deshalb waren Experimente an einzelnen NCCs von großer Bedeutung.

Die in dieser Arbeit präsentierten Resultate basieren alle auf Messungen, die mittels der in

Kap. 3 eingeführten KPFM und CP-AFM durchgeführt wurden. Diese RKM-Messsysteme wurden eingesetzt, da sie neben ihren inhärent hohen Orts-, Spannung- (s. Kap. 3.1.4) und Stromauflösungsvermögen (s. Kap. 3.2.3) auch die Möglichkeit boten, einzelne NCCs direkt zu untersuchen, was auf konventionellem Wege über Interdigitalstrukturen [37, 38], Near-Gap- und V-Gräben-Strukturen [34, 35, 36] nur schwer möglich ist. Im Folgenden wird in einem separaten Kapitel der strukturelle Aufbau eines NCCs vorgestellt und dessen Herstellungsverfahren näher erläutert. Ebenso wird hier auch auf die Präparation der Proben eingegangen. Die NCCs werden in einer verdünnten Lösung auf ein Substrat abgeschieden. Somit ist die Probenpräparation ein wichtiges Kriterium für die Durchführbarkeit der Experimente mittels der Rasterkraftmikroskopie. Anschließend werden exemplarische Resultate aus den KPFM- und CP-AFM-Experimenten präsentiert.

4.2 Der Nanoparticle Coated Microcrystal

Bei dem NCC handelt es sich um ein Materialsystem, bestehend aus einem quaderförmigen Mikrokristallkern, auf dessen Oberflächen Nanopartikel “kleben“. Ein typisches NCC-Modell ist in Abb. 4.1 links oben zu sehen. Der Mikrokristallkern selbst besteht aus hochisolierendem anorganischem Material wie Kaliumsulfat (K_2SO_4), Rubidiumsulfat (Rb_2SO_4), Aminosäuren oder Zucker. Die Nanopartikel ihrerseits sind ligandenstabilisierte Nanocluster, die elektrisch leitend (Au, Ag), halbleitend (CdS, ZnS) oder isolierend (Dendrimers) sein können. Die Liganden, die den Nanocluster umgeben, können aus organischen oder anorganischen Molekülen oder Polymeren bestehen, die ebenfalls eine elektrische Funktion haben können. Die Struktur eines ligandenstabilisierten Nanoclusters zeigt Abb. 4.1

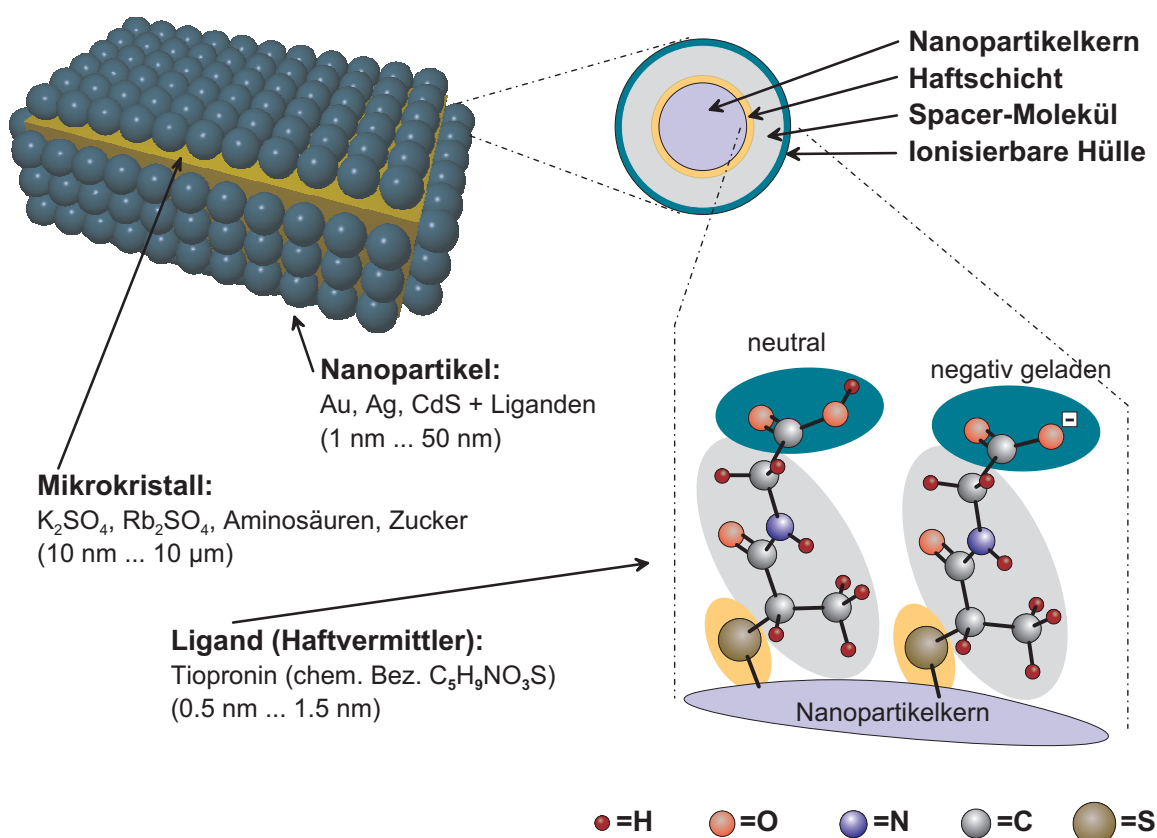


Abbildung 4.1: Der Nanoparticle Coated Microcrystal und seine Bestandteile.

auf der rechten Seite am Beispiel eines mit dem Peptid Tiopronin umschlossenen Gold-Clusters (Au_{309}). Die Liganden bestehen aus drei funktionellen Schichten: Der Haftschrift, die die Verbindung zwischen dem Liganden und dem Gold-Cluster herstellt, diese Funktion übernimmt beim Tiopronin das Schwefel (S)-Atom, der Spacer-Schicht, die eine Verbindungsbrücke zwischen dem Ligandenende und der Haftschrift darstellt und den Ligandenenden, welche meist aus ionisierbaren Atomverbindungen gebildet werden. Diesen kann durch chemische Manipulation in einer flüssigen Lösung eine Ladung aufgeprägt werden. Bei Tiopronin bildet die Carboxyl-Gruppe (CO_2H) das Ligandenende. In einer wässrigen Lösung wird in einem chemischen Reaktionsprozess durch Entnahme des Wasserstoff (H)-Atoms der Carboxyl-Verbindung eine negative Ladung aufgeprägt. Diese Liganden fungieren somit in erster Linie als Haftvermittler zwischen dem Mikrokristall und dem Nanocluster.

Wie bereits oben erwähnt, kann durch die Wahl des Nanocluster-Materials, ggf. auch der Ligandensorte, die Art der elektrischen Leitfähigkeit manipuliert werden. Dadurch ist es möglich über den Nanopartikelmantel die Leitfähigkeit eines NCCs zu kontrollieren. Eine weitere Voraussetzung für die Anwendung in der Nanoelektronik, welche auch die schwierigste sein dürfte, ist die Selbstorganisation bzw. Selbstausrichtung von NCCs mit unterschiedlichen Nanopartikeln zu einem funktionsfähigen Schaltbaustein, z.B. einer Diode oder einem Transistor.

Die Herstellung der NCCs basiert auf einem rapide ablaufenden chemischen Fällungsprozess zweier Komponenten in einer wässrigen Lösung, der bildlich in Abb. 4.2 dargestellt ist. Hierbei besteht die eine Komponente aus kristallinen Salzen oder Aminosäuren und die andere aus Nanopartikeln, welche schwer wasserlöslich sind. Einer näherungsweise gesättigten wässrigen Lösung aus kristallinen Komponenten werden Nanopartikel beigemischt, wobei diese sich teilweise an den Oberflächen der kristallinen Komponenten anlagern. Diese Mischung wird dann anschließend tropfenweise in eine mit Wasser mischbare Lösung gegeben. Dabei löst sich das Wasser von dieser Mischung, womit eine schnelle Übersättigung der beiden Komponenten erzielt wird. Aufgrund hoher Kristallenergie beginnen sich die beiden Komponenten auszurichten, wobei die kristallinen Salze den Mikrokristall formen und die

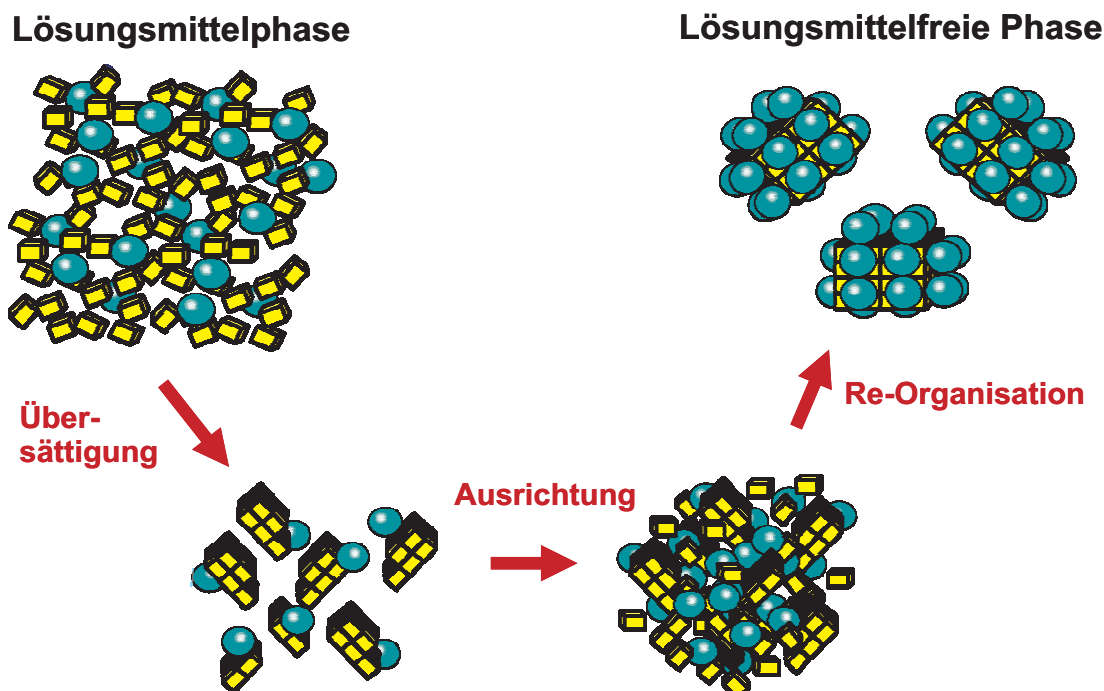


Abbildung 4.2: Prozessablauf beim **CLaMS**: Durch Super-Sättigung kristalliner Salze und Nanopartikel in einer wasserlöslichen Lösung entstehen in einem Selbstausrichtungs- und Reorganisation-Prozess die NCCs [116].

Nanopartikel auf dessen Oberflächen adsorbieren. Nach anschließend erfolgter Reorganisation wird der fertige NCC aus der Lösung abgeschieden. Dieser beschriebene chemische Fällungsprozess wird “Crystall Lattice Mediated Self-assembly“-Prozess genannt, in Kurzform CLaMS bezeichnet [117, 118]. Mit dieser Methode kann über das Mischverhältnis zwischen den Nanopartikeln und den kristallinen Komponenten die Kantengröße der NCCs variiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sind hauptsächlich NCCs des Typs K_2SO_4 mit Gold-Nanopartikeln untersucht worden. Die Struktur dieser NCCs sind in einigen der wenigen gelungenen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen in Abb. 4.3a) bzw. Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahmen in 4.3b) zu sehen. Es ist schwierig, hochaufgelöste REM- bzw. TEM-Bilder von NCCs zu erhalten, da aufgrund der hohen Beschleunigungsenergien der Elektronen die thermische Belastung der NCCs sehr hoch ist und zu einer Gold-

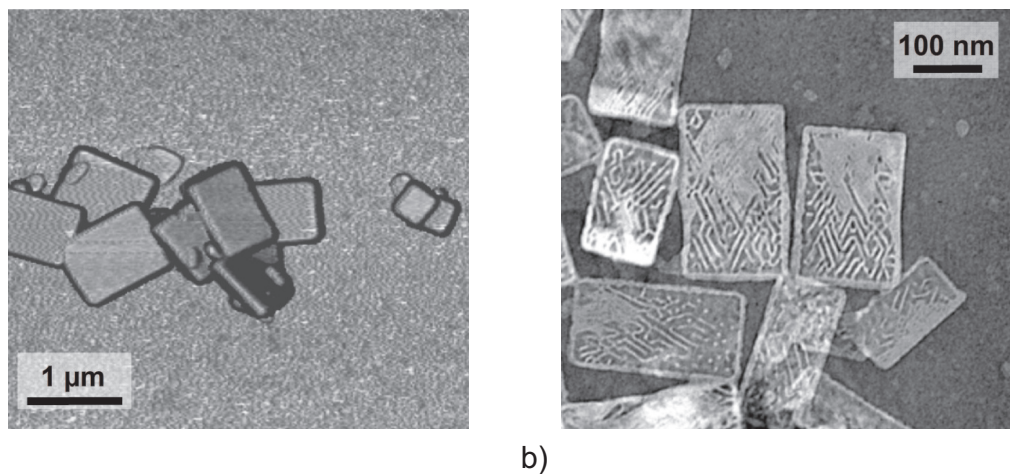


Abbildung 4.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von NCCs a) REM-Bild von K_2SO_4 mit Gold-Nanopartikel b) TEM-Bild von K_2SO_4 mit Gold-Nanopartikel, die auffällige Streifenmuster auf den Mikrokristalloberflächen gebildet haben [116].

Nanopartikelschmelze führten oder gar die NCCs komplett zerstörten [118]. Insbesondere sind in Abb. 4.3b) auf den Oberflächen des Mikrokristalls auffällige helle und dunkle Streifenstrukturen mit regelmäßiger Anordnung der Gold-Nanopartikel zu erkennen. Der Grund für diese Anordnung ist noch nicht geklärt [116]. Ebenfalls sind große Flächen geschmolzener Gold-Nanopartikel infolge der eben erwähnten hohen thermischen Belastung durch den hochenergetischen Elektronenstrahl zu sehen. Aufbewahrt werden können die NCCs in einer Isopropanol- oder Dimethylformamid-Lösung (DMF). Zur elektrischen Charakterisierung werden sie in verdünnter Form auf einen ebenen Träger abgeschieden. Dieses Verfahren wird im nachfolgenden Kapitel näher beschrieben.

4.3 Probenvorbereitung

Die NCCs wurden von dem EU-Projekt-Partner an der *University of Strathclyde* in kleinen Fläschchen in einer Aufbewahrungslösung, meist in einer Isopropanollösung, geliefert. Für die Untersuchung mit dem RKM müssen sie zunächst auf einen ebenen Träger abgeschieden werden. Als Trägermaterial wurde ein mit Gold beschichtetes semi-isolierendes GaAs-Substrat gewählt, da die Goldschicht chemisch inert und somit praktisch frei von Adsorbat- und Oxidschichten ist. Dieser Träger wurde zur leichten Lokalisierung der abgeschiedenen NCCs in geeigneter Weise strukturiert (Abb. 4.4a)). Diese Markierungen bestehen aus einer 10-20nm dicken Platin-Schicht, die mittels optischer Lithographie hergestellt wird. Die markierten Felder und deren Bezeichnung gewährleisten ein leichtes Auffinden der Proben mittels der im RKM eingebauten CCD-Kamera (CCD = Charge Coupled Device). Mit Hilfe der Feldmarkierungen (s. Abb. 4.4b)) konnte der gewünschte Bereich gezielt mit der Topographieabbildung des RKM untersucht werden.

Die NCCs werden mittels Schleuder-Technik auf diese eben beschriebenen Träger abge-

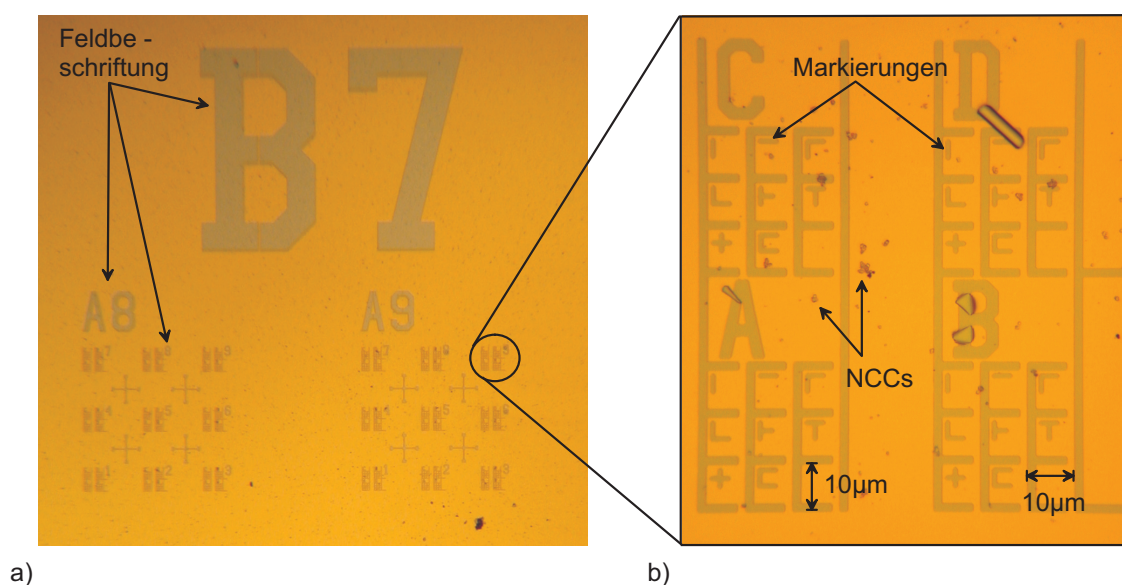


Abbildung 4.4: Strukturierter Träger mit Markierungen und Feldbeschriftung zum leichteren Auffinden von NCCs mittels RKM.

schieden. Mit dieser Abscheidungstechnik konnte durch entsprechende Wahl der Parameter (Grad der Verdünnung, Drehzahl, Schleuderzeit) eine gleichmäßige Verteilung erzielt und eine Agglomeration der NCCs vermieden werden [38].

Wie bereits oben erwähnt, sind im Rahmen dieser Arbeit Proben aus K_2SO_4 -Kristallen beschichtet mit Tiopronin-Liganden stabilisierten Gold-Nanocluster untersucht worden. Ein Teil dieser Proben wurde thermisch behandelt. Dem lag die Idee zugrunde, die Leitfähigkeit durch Wärmebehandlung zu ändern. Dabei nutzte man die Eigenschaft der ligandenstabilisierten Nanocluster aus, unter Einwirkung von Wärme einen dünnen Film zu bilden, ohne dabei zu schmelzen. Bei diesem Prozess arbeiten sich die Liganden aus den Partikelzwischenräumen heraus und die Nanocluster deformieren sich derart, dass sie mit den benachbarten Nanoclustern in Kontakt kommen, wie es bildlich in Abb. 4.5 dargestellt ist [118, 119, 120, 121]. Die thermische Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Proben erfolgte unter Stickstoffatmosphäre in einem Ofen bei einer Temperatur von $T = 300^\circ\text{C}$. Dieser Temperatur wurden die Proben ca. 5. min ausgesetzt.

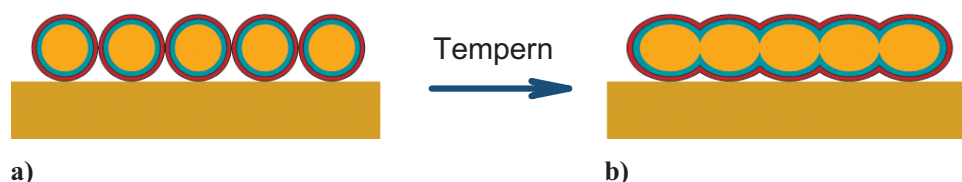


Abbildung 4.5: *Schematische Darstellung des Temperprozesses beim NCC*
a) Au-Nanopartikel vor dem Tempern und b) nach dem Tempern, wobei die Ligandenhülle an der Oberfläche erhalten bleibt (nach [118, 121]).

Ebenso wurden als Referenz reine K_2SO_4 -Mikrokristalle untersucht. Diese Mikrokristalle wurden zunächst wie die NCCs mittels CLaMS-Verfahren hergestellt. Anschließend wurden die Nanopartikel in einem weiteren chemischen Prozess “weggewaschen”.

4.4 Untersuchungen der NCCs mittels KPFM und CP-AFM

Im Folgenden werden die Ergebnisse der KPFM- und CP-AFM-Experimente an den auf K_2SO_4 basierenden NCCs präsentiert.

4.4.1 Bestimmung der Oberflächenpotenziale der NCC via KPFM

4.4.1.1 Kalibrierung der Messsonden

In vielen Fällen sind für das Verständnis elektronischer Eigenschaften nanostrukturierter Proben die Oberflächenpotenziale bzw. die Austrittsarbeiten von Interesse. Wie bereits in Kap. 2.3.2 erwähnt, können diese aus der gemessenen CPD zwischen der Spitze und der Probe abgeleitet werden. Deswegen muss die Messspitze gegen ein Material mit bekannter Austrittsarbeit ϕ_{surf} kalibriert werden. Zum Kalibrieren wurde in dieser Arbeit ein mit einer 100 nm dicken Platinschicht bedampftes GaAs-Waferstück verwendet, auf dem 400 nm hohe Goldstrukturen aufgedampft wurden. Die Platinschicht wurde entsprechend dem experimentellen Aufbau in Abb. 3.1 mit einer externen Gleichspannungsquelle U_{ext} elektrisch kontaktiert.

An diese Probe wurde eine Gleichspannung U_{ext} von -1.0 V bis $+1.0\text{ V}$ in 0.2 V -Schritten angelegt und die resultierende Kelvinspannung U_{Kelvin} für jeweils 20 Linien aufgezeichnet. Gerastert wurde im Bereich der Kante einer Goldstruktur. Das Ergebnis ist in Abb. 4.6 abgebildet. Abb. 4.6a) gibt die Topographie im Bereich der Goldkante wieder. Das Kelvinspannungsbild in Abb. 4.6b) gibt die Entwicklung der Kontraständerung von $U_{\text{ext}} = -1.0\text{ V}$ bis $U_{\text{ext}} = +1.0\text{ V}$ wieder. Die vertikalen Wellen in der Mitte des Kelvinspannungsbildes rühren von der Änderung des Kapazitätsfaktors $\partial C/\partial z$ in Gl. (2.29) her, da im Bereich der Kante infolge der Variation der effektiven Spitze-Probe-Wechselwirkungsfläche und der Abstandsänderung die effektive Spitze-Probe-Kapazität C nicht mehr konstant ist. Die Auswertungen der gemessenen Kelvinspannungen entlang der “durchgezogenen” Linie für Platin (Pt) und der “gestrichelten” Linie für Gold (Au) sind in der Auftragung der

gemessenen Kelvinspannung U_{Kelvin} über die angelegte Probenspannung U_{ext} in Abb. 4.6c) zu sehen. Dabei repräsentieren die schwarzen Quadrate und die Dreiecke mit den Fehlerbalken die Mittelwerte der gemessenen Kelvinspannung. Die eingezeichneten Linien sind Ausgleichsgeraden mit der Steigung 1, wobei die “durchgezogene” Kurve für Platin und die “gestrichelte” Kurve für Gold steht. Der aus der Steigungsgleichung für $U_{\text{ext}} = 0.0 \text{ V}$ ermittelte Offset entspricht der CPD zwischen der Probe und der Spitze. In diesem Fall

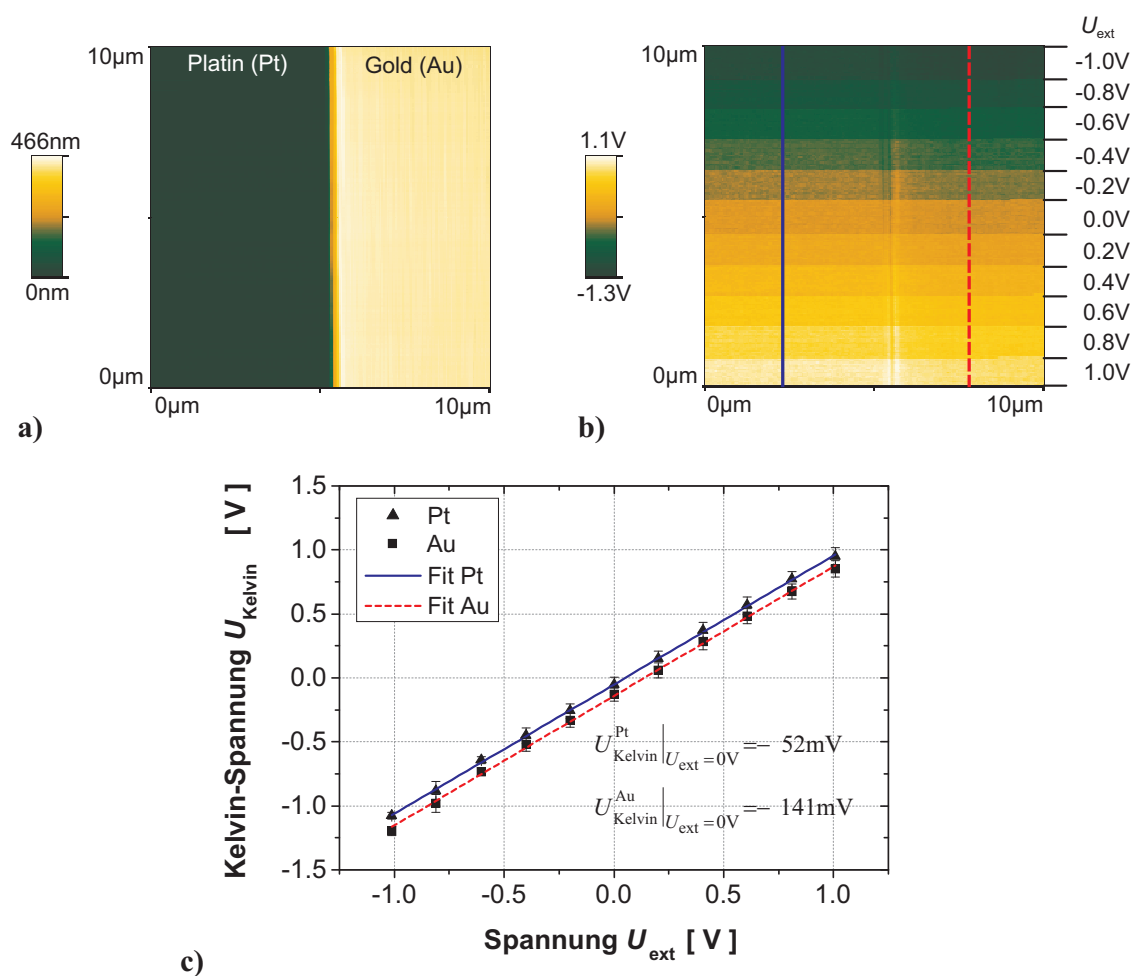


Abbildung 4.6: Kalibrierung der Messspitze: a) Topographie-Bild einer Platin-Goldstruktur im Bereich einer 400 nm hohen Gold-Kante b) Kelvin-Spannungsbild, die Kontraststufen rühren von der an die Probe angelegten externen Spannung U_{ext} . c) Auswertung von b: Auftragung U_{Kelvin} über U_{ext} .

sind es für Gold $U_{\text{Kelvin}}^{\text{Au}} = -141 \text{ mV}$ und für Platin $U_{\text{Kelvin}}^{\text{Pt}} = -52 \text{ mV}$. Die dabei gefundene Potentialdifferenz zwischen Gold und Platin beträgt $\Delta U_{\text{Kelvin}}^{\text{Pt-Au}} = 89 \text{ mV}$ und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert in Ref. [15] mit $\Delta U_{\text{Kelvin,Lit}}^{\text{Pt-Au}} = 90 \text{ mV}$. Für die Bestimmung der Austrittsarbeit der Spitze wird angenommen, dass die dick aufgedampfte Goldschicht eine makroskopische Austrittsarbeit von $\phi_{\text{surf,Lit}}^{\text{Au}} = 5.26 \text{ eV}$ besitzt [122]. Somit ergibt sich mit Hilfe der Gleichung 2.23 für die in obigem Experiment verwendeten Messspitze eine Austrittsarbeit von $\phi_{\text{tip}} = 5.12 \text{ eV}$.

Diese Art von Kalibrierungsmessung wurde mit mehreren AFM-Sonden desselben Typs durchgeführt. Deren ermittelte Austrittsarbeiten sind in Abbildung 4.7 zusammengestellt. Mit Ausnahme der Sonde Nr. 2 schwanken die Austrittsarbeiten um den Mittelwert $\phi_{\text{tip,mean}} = 5.104 \text{ eV} \pm 0.09 \text{ eV}$ (durchgezogene Kurve).

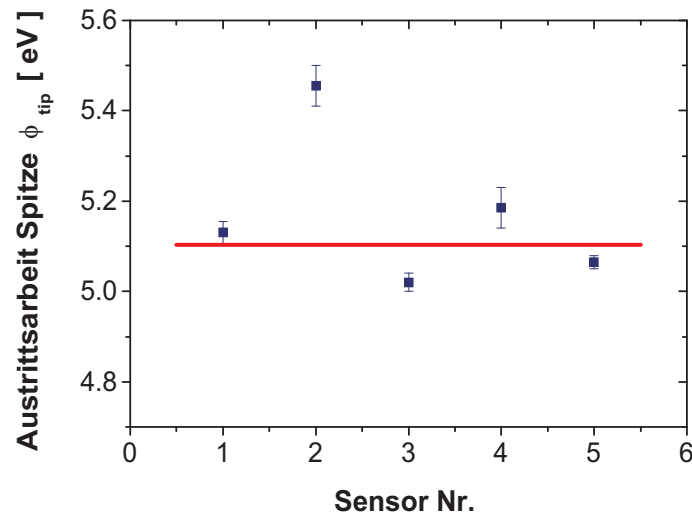


Abbildung 4.7: Variation der Austrittsarbeit ϕ_{tip} mehrerer Sonden des Typs NSC 14 Pt/Ti.

4.4.1.2 KPFM-Messergebnisse an den NCCs

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der KPFM-Untersuchungen an den NCCs vorgestellt und diskutiert. In der Literatur existieren keine Berichte über KPFM-Untersuchungen an NCCs, weshalb auch eine Analyse der erhaltenen Ergebnisse wegen fehlender Vergleiche sehr schwierig ist. Damit man zu einem aufschlussreichen Ergebnis kommt, wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Proben von einer NCC-Sorte untersucht. Es handelt sich bei den untersuchten Proben, wie bereits oben erwähnt, um K_2SO_4 -Mikrokristalle mit Gold-Nanopartikeln und um reine K_2SO_4 -Mikrokristalle, die auf Gold-beschichtete Substrate abgeschieden worden sind. Dabei wurde auch die Auswirkung einer thermischen Behandlung der NCC-Oberfläche untersucht.

Für die Berechnung der Oberflächenaustrittsarbeit ϕ_{surf} der NCCs wird als Referenz die im vorherigen Kapitel bestimmte Austrittsarbeit der Messspitze mit ϕ_{tip} angenommen. Der Grund hierfür ist, wie es später gezeigt wird, die Schwankung der Austrittsarbeit der Goldschicht des Substrates infolge der nicht zu vermeidenden Verunreinigung der Goldschicht durch Lösungsmittelrückstände beim Abscheiden der NCCs. Dementsprechend wurde für die Berechnung der Oberflächenaustrittsarbeit ϕ_{surf} der Mittelwert $\phi_{\text{tip}} = 5.104\text{eV} \pm 0.09\text{eV}$ für die in diesem Experiment benutzten Messspitzen zugrunde gelegt. .

KPFM an reinen K_2SO_4 -Mikrokristallen

In Abb 4.8 ist ein exemplarisches KPFM-Ergebnis von einem reinen K_2SO_4 -Mikrokristall zu sehen. Wie die Topographieaufzeichnung in Abb. 4.8a) beweist, besitzt der untersuchte Mikrokristall eine quaderförmige Struktur mit den Abmessungen $L \times B \times H = 2.37\mu\text{m} \times 1.71\mu\text{m} \times 367\text{nm}$.

Das Kelvin-Spannungsbild in Abb. 4.8b) zeigt einen deutlichen Kontrastunterschied zwischen der Goldschicht des Substrates und dem Mikrokristall, was auf unterschiedliche CPD hinweist. Abb. 4.8c) gibt den Line-Scan entlang der in Abb. 4.8a) und b) eingezeichneten Linien für die Topographie und für die Kelvin-Spannung wieder. Wie aus dem Topographie-Profil zu entnehmen ist, weist der Mikrokristall eine über die gesamte

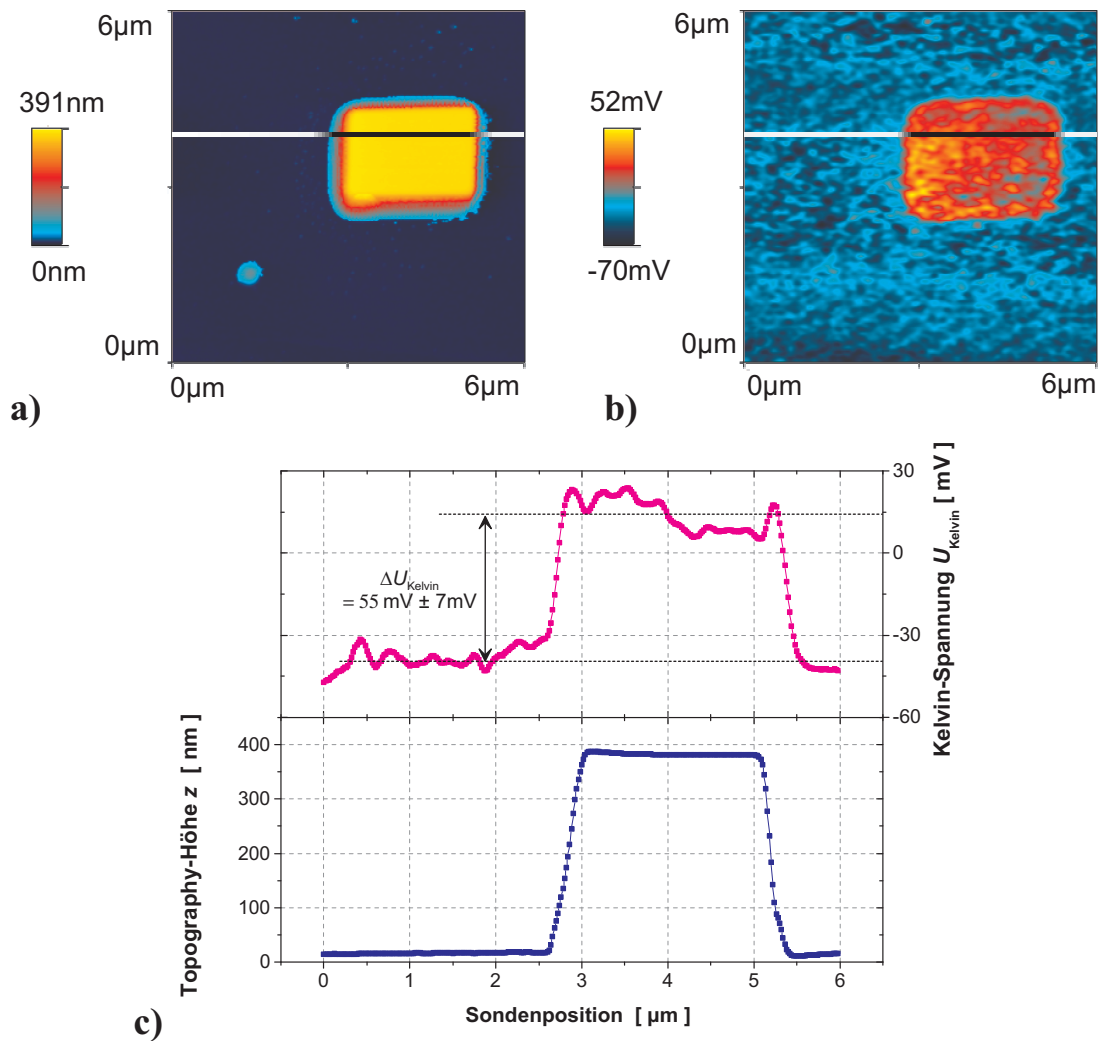


Abbildung 4.8: KPFM an reinen K_2SO_4 -Kristallen: a) Topographie-Bild; b) Kelvin-Spannungsbild; c) Auswertung: U_{Kelvin} (oben) und Höhenänderung (unten) aufgetragen über der Sondenposition.

Oberfläche planare Struktur auf. Im Kelvin-Spannungsbild hingegen ist eine näherungsweise homogene Potenzialverteilung der Mikrokristalloberfläche zu beobachten. Die gemessene Differenz der Kelvin-Spannung zwischen dem Goldsubstrat und dem Mikrokristall beträgt im Mittel $\Delta U_{\text{Kelvin}} = 55 \text{ mV} \pm 7 \text{ mV}$. Für den Mikrokristall selbst ergab sich im Mittel eine gemessene Kelvin-Spannung von $U_{\text{Kelvin}}^{K_2SO_4} = 12 \text{ mV} \pm 9 \text{ mV}$ und für

das Goldsubstrat $U_{\text{Kelvin}}^{\text{Au}} = -42 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$. Daraus kann quantitativ mit Hilfe der Gl. (2.33) und der aus dem vorherigen Kap. ermittelten Austrittsarbeit der Messspitze ϕ_{tip} die Oberflächenaustrittsarbeit des Mikrokristalls $\phi_{\text{surf}}^{\text{K}_2\text{SO}_4}$ und des Goldsubstrates $\phi_{\text{surf}}^{\text{Au}}$ berechnet werden. Dementsprechend ergab sich für den Mikrokristall im Mittel eine Oberflächenaustrittsarbeit von $\phi_{\text{surf}}^{\text{K}_2\text{SO}_4} = 5.092 \text{ eV} \pm 0.009 \text{ eV}$ und für das Goldsubstrat $\phi_{\text{surf}}^{\text{Au}} = 5.146 \text{ eV} \pm 0.006 \text{ eV}$. Die relativ große Abweichung von $\phi_{\text{surf}}^{\text{Au}}$ von dem zu erwartenden Wert für Gold ($\phi_{\text{surf,Lit}}^{\text{Au}} = 5.26 \text{ eV}$ [122]) ist ein klares Indiz dafür, dass einerseits die Goldschicht durch angetrocknete Lösungsmittelrückstände bei der Deposition der Mikrokristalle verunreinigt wurde. Andererseits ist auch zu beachten, dass die Unsicherheit über die genaue Kenntnis der Verteilung der Spitzenaustrittsarbeit ϕ_{tip} auf der Spitzenoberfläche nicht unterschätzt werden darf.

KPFM an ungetemperten NCCs

In Abb. 4.9 ist ein exemplarisches Messergebnis an einem ungetemperten NCC wiedergegeben. Aus der Topographieaufzeichnung ergab sich für den NCC im Mittel eine Abmessung von $L \times B \times H = 485 \text{ nm} \times 339 \text{ nm} \times 116 \text{ nm}$. Es ist zu bemerken, dass um den NCC herum ein Geisterbild zu sehen ist, das auf eine Verunreinigung der Messspitze oberhalb des Spitzenapexs zurückzuführen ist. Der Spitzenapex der Messspitze selbst war offensichtlich von dieser Verunreinigung nicht betroffen. Dies beweist die linke Seite des Topographiebildes in Abb. 4.9a), das die typische Oberflächenstruktur der aufgedampften Goldschicht wiedergibt.

Auf der rechten Seite ist die Oberfläche der Probe ziemlich “verwaschen“ und deutet auf einen Adsorbatfilm auf der Goldschicht hin. Das ist auch im Kelvin-Spannungsbild in Abb. 4.9b) zu erkennen, das insbesondere am Rand des Films erhöhte Kelvinspannungen aufweist.

Der Potenzialkontrastunterschied zwischen der Goldschicht und dem NCC ist in diesem Bild ebenfalls deutlich erkennbar. Aus dem Line-Scan in Abb. 4.9c)(oben) wurde die Spannungsdifferenz zu $\Delta U_{\text{Kelvin}} = 128 \text{ mV} \pm 7 \text{ mV}$ gemessen, was einer Potenzialdifferenz von $128 \text{ meV} \pm 7 \text{ meV}$ entspricht. Auffällig ist, dass der NCC innerhalb der Messgenauigkeit des

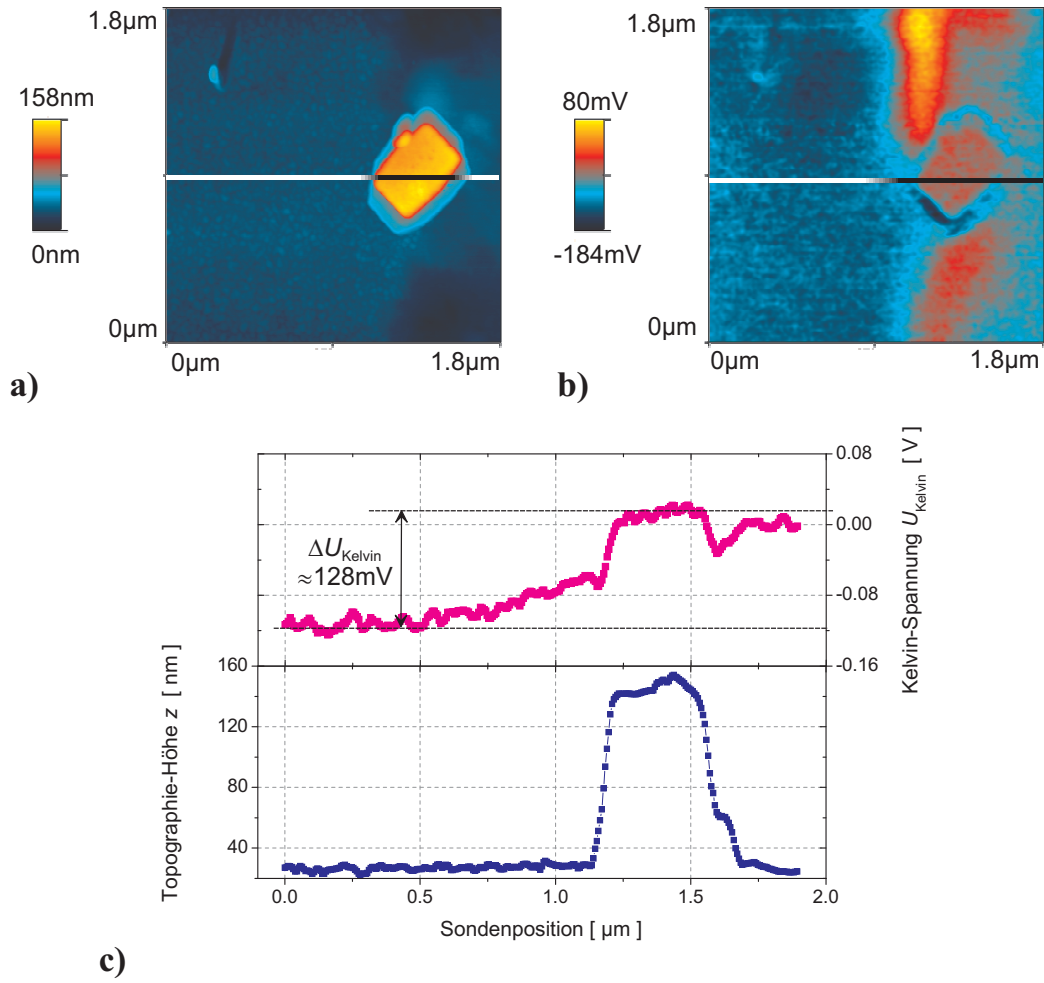


Abbildung 4.9: KPFM an ungetemperten NCCs a) Topographie-Bild; b) Kelvin-Spannungsbild; c) Auswertung: Kelvin-Spannung U_{Kelvin} (oben) und Höhenänderung (unten) aufgetragen über der Sondenposition.

KPFM-Systems ein auf seiner gesamten Oberfläche nahezu homogenes Potenzial aufweist. Für die Oberfläche des NCCs liefert die Auswertung von Abb. 4.9b) eine Kelvinspannung von $U_{\text{Kelvin}}^{\text{NCC}} = 15 \text{ mV} \pm 8 \text{ mV}$ und für die Goldschicht auf der linken Seite von Abb. 4.9b) $U_{\text{Kelvin}}^{\text{Au}} = -121 \text{ mV} \pm 6 \text{ mV}$. Unter der bereits oben erwähnten Voraussetzung, dass die Austrittsarbeit der Messspitze ($\phi_{\text{tip,mean}} = 5.104 \text{ eV}$) konstant ist, ergibt sich für den NCC die Oberflächenaustrittsarbeit $\phi_{\text{surf}}^{\text{NCC}} = 5.089 \text{ eV} \pm 0.008 \text{ eV}$. In analoger Rechnung erhält

die Goldschicht $\phi_{\text{surf}}^{\text{Au}} = 5.225 \text{ eV} \pm 0.006 \text{ eV}$. Dieser Wert liegt sehr nahe am Literaturwert für Gold $\phi_{\text{surf,Lit}}^{\text{Au}} = 5.26 \text{ eV}$.

Die gemessene Kelvinspannung im kontaminierten Bereich der Goldschicht auf der rechten Seite von Abb. 4.9b) liegt bei $U_{\text{Kelvin}}^{\text{Au}} = -67 \text{ mV} \pm 6 \text{ mV}$, was einem Oberflächenpotenzial von $\phi_{\text{surf}}^{\text{Au}} = 5.171 \text{ eV} \pm 0.006 \text{ eV}$ entspricht. Dieser Wert ist mit dem oben ermittelten Oberflächenpotenzialwert für die Goldschicht, auf dem die reinen K_2SO_4 -Mikrokristalle abgeschieden wurden, vergleichbar ($\phi_{\text{surf}}^{\text{Au}} = 5.146 \text{ eV} \pm 6 \text{ meV}$). Damit wurde auch gezeigt, dass die Goldschicht als Referenz zur Bestimmung der Oberflächenaustrittsarbeit nicht so ohne weiteres herangezogen werden kann.

KPFM an bei $T = 300^\circ\text{C}$ getemperten NCCs

Abb. 4.10 zeigt ein exemplarisches KPFM-Ergebnis der thermisch behandelten NCCs, welche vor dem Experiment unter Stickstoffatmosphäre in einem Ofen für ca. 5 min bei einer Temperatur von $T = 300^\circ\text{C}$ getempert wurden. Die Abmessungen des großen NCCs in Abb. 4.10a) sind $L \times B \times H = 756 \text{ nm} \times 725 \text{ nm} \times 184 \text{ nm}$. An diesem NCC ist der Einfluss des Temperprozesses sehr deutlich in den beiden Bildern Abb. 4.10a) und 4.10b) zu erkennen. Gegenüber den thermisch unbehandelten NCCs sind an der Oberfläche des großen NCCs nahe an den Kanten ausgeprägte Strukturen mit erhöhter Kelvin-Spannung zu erkennen. Ebenso hat auch die thermische Behandlung die Oberflächenstruktur der aufgedampften Goldschicht verändert. Stellenweise sind im Topographiebild (Abb. (4.10a)) oberhalb dem großen NCC große Mulden zu erkennen. Diese topographische Veränderungen der Goldschicht widerspiegeln sich auch teilweise im Kelvin-Spannungsbild in Abb. 4.10b).

Durch die thermische Behandlung ist die Potenzialverteilung auf der NCC-Oberfläche im Vergleich zu dem ungetemperten NCC in Abb. 4.9 inhomogen geworden, was auch stellenweise auf die Goldschicht zutrifft.

Aus den Linienmessungen (Abb. 4.10c) (oben)) ergab sich für die NCC-Oberfläche eine gemessene Potentialdifferenz zur Goldschicht zu $e\Delta U_{\text{Kelvin}} = 71 \text{ meV} \pm 35 \text{ meV}$. An den NCC-Rändern ergab die Auswertung eine im Mittel gemessene Potentialdifferenz zur Goldschicht von $e\Delta U_{\text{Kelvin}} = 207 \text{ meV} \pm 15 \text{ meV}$.

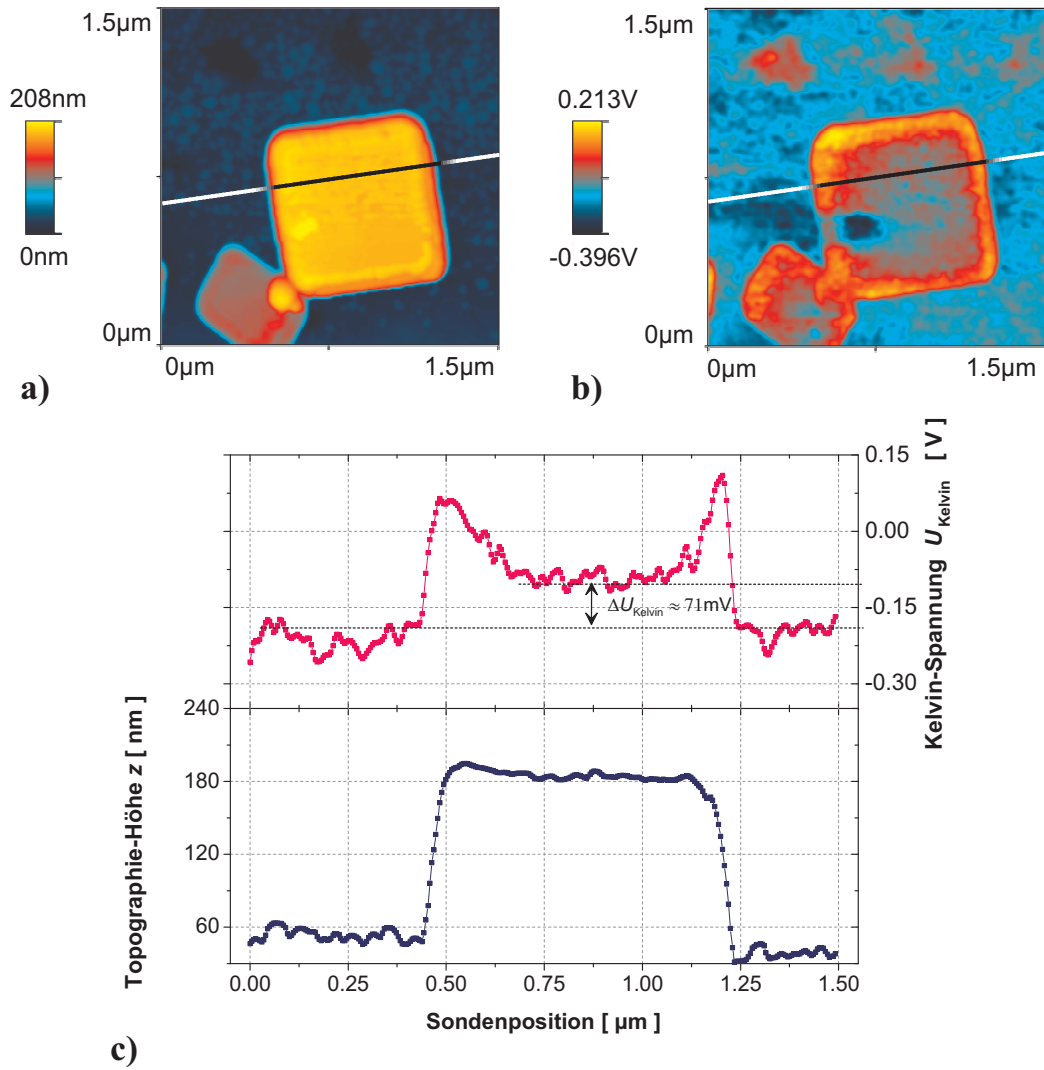


Abbildung 4.10: KPFM an getemperten NCCs: Die Probe wurde bei $T = 300^\circ\text{C}$ getempert a) Topographie-Bild; b) Kelvin-Spannungsbild; c) Auswertung: U_{Kelvin} und Topographie aufgetragen über der Sondenposition.

Für die Oberfläche des NCCs wurde die Kelvin-Spannung im Mittel zu $U_{\text{Kelvin}}^{\text{NCC,center}} = -91\text{mV} \pm 22\text{mV}$ gemessen, während nahe an den Kanten des NCCs eine mittlere Kelvin-Spannung von $U_{\text{Kelvin}}^{\text{NCC,edge}} = 202\text{mV} \pm 37\text{mV}$ ermittelt wurde. Somit ergeben sich nach Gl. 2.34 folgende Oberflächenaustrittsarbeiten $\phi_{\text{surf}}^{\text{NCC,center}} = 5.195\text{eV} \pm 22\text{meV}$ für die NCC-Oberfläche und $\phi_{\text{surf}}^{\text{NCC,edge}} = 4.902\text{eV} \pm 37\text{meV}$ für den Randbereich des NCCs. Da-

mit ist die Oberflächenaustrittsarbeit $\phi_{\text{surf}}^{\text{NCC,edge}}$ an den Kanten des NCCs im Vergleich zum mittleren Oberflächenbereich um fast 300meV kleiner und ist praktisch von der Größe her vergleichbar mit der des reinen K_2SO_4 -Mikrokristalls, was als ein klares Indiz gewertet werden kann, dass sich nach dem Tempern an den Rändern des NCCs praktisch kaum noch Gold-Nanopartikel befinden. Ebenso ist ein Unterschied von $\phi_{\text{surf}}^{\text{NCC,center}}$ des getemperten NCCs zum ungetemperten NCC erkennbar. Der ermittelte Wert von $\phi_{\text{surf}}^{\text{NCC,center}}$ liegt näher am Wert für Gold $\phi_{\text{surf}}^{\text{Au}} = 5.26 \text{ eV}$ und deutet darauf hin, dass der Ligandenmantel beim Tempern verdampft sein könnte.

Für die Goldschicht lag die mittlere Kelvin-Spannung bei $U_{\text{Kelvin}}^{\text{Au}} = -202 \text{ mV} \pm 37 \text{ mV}$, was nach Gl. (2.34) einer Austrittsarbeit von $\phi_{\text{surf}}^{\text{Au}} = 5.306 \text{ eV} \pm 0.037 \text{ eV}$ entspricht und ist somit ca. 40meV höher als Literaturwert der Austrittsarbeit für Gold mit $\phi_{\text{surf,Lit}}^{\text{Au}} = 5.26 \text{ eV}$. In Abb. 4.11 ist ein weiteres Messergebnis von einer anderen getemperten NCC-Probe dargestellt. Der untersuchte NCC hat eine Größenabmessung von $(1.03 \mu\text{m} \times 0.88 \mu\text{m} \times 0.176 \mu\text{m})$. Wie die oben vorgestellte Probe, wurde auch diese Probe bei einer Temperatur von $T = 300^\circ\text{C}$ getempert. Die hier zu beobachtenden Verhältnisse sind mit den oben beschriebenen qualitativ identisch. Es sind im Kelvin-Spannungsbild (s. Abb. 4.11b)) die selben Phänomene zu beobachten wie in Abb. 4.10b). Somit zeigt dieses Ergebnis eindeutig, dass nahe an den Rändern des Mikrokristalls der Zustand des Partikelmantels beim Tempern sich stark verändert hat.

Aus der Messung in Abb. 4.11c) ergab sich zwischen dem Goldsubstrat und der NCC-Oberfläche eine mittlere Potenzialdifferenz von $e\Delta U_{\text{Kelvin}} = 125 \text{ meV} \pm 40 \text{ meV}$. Für die gemessene Kelvin-Spannung von $U_{\text{KelvinNCC,center}} = -97 \text{ mV} \pm 22 \text{ mV}$ im mittleren Oberflächenbereich des NCCs ergab sich ein mittleres Oberflächenpotenzial von $\phi_{\text{surf}}^{\text{NCC,center}} = 5.201 \text{ eV} \pm 0.022 \text{ eV}$. Am Kantenbereich des NCCs wurde das Oberflächenpotenzial zu $\phi_{\text{surf}}^{\text{NCC,edge}} = 4.937 \text{ eV} \pm 0.041 \text{ eV}$ bestimmt.

Für die Goldschicht ergab sich ein Wert für $\phi_{\text{surf}}^{\text{Au}} = 5.314 \text{ eV} \pm 0.045$, der ebenfalls höher als der Literaturwert ($\phi_{\text{surf,Lit}}^{\text{Au}} = 5.26 \text{ eV}$) ist. Mögliche Ursache für diese Abweichungen ist die oben festgelegte Annahme zur Berechnung von ϕ_{surf} . Es wurde vorausgesetzt, dass die Austrittsarbeit der benutzten Messspitzen nur geringfügig variieren und daher wurde für

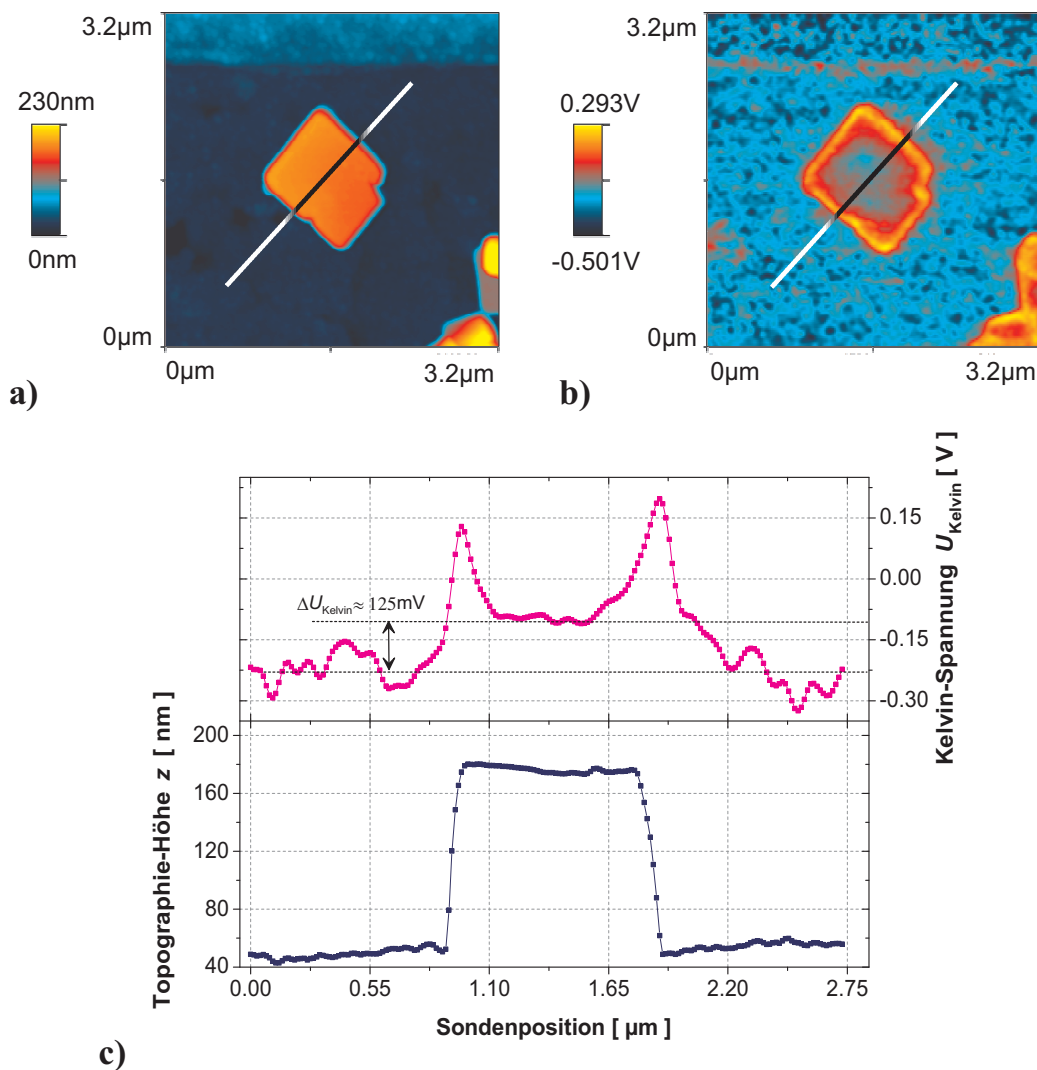


Abbildung 4.11: KPFM an getemperten NCCs: Die Probe wurde bei $T = 300^\circ\text{C}$ getempert a) Topographie-Bild; b) Kelvin-Spannungsbild; c) Auswertung: U_{Kelvin} und Topographie aufgetragen über die Sondenposition.

alle Messspitzen desselben Typs (NSC 14) der in Kap. 4.4.1.1 ermittelte Mittelwert für die Austrittsarbeit ϕ_{tip} verwendet. Wie das Experiment zeigt, kann bei einzelnen Messspitzen der tatsächliche Wert von ϕ_{tip} vom Mittelwert abweichen.

Zusammenfassend konnte bei den KPFM-Experimenten an den NCCs deutliche Unterschiede zwischen den ungetemperten NCCs und den getemperten NCCs festgestellt werden. Während die ungetemperten NCCs eine nahezu homogene CPD aufweisen, weisen die getemperten NCCs an deren Oberflächen eine inhomogene Verteilung der CPD und damit eine inhomogene Potenzialverteilung ϕ_{surf} auf.

Der Übersicht wegen sind die oben präsentierten Ergebnisse in der nachfolgenden Tabelle 4.1 zusammengestellt. Der Vergleich der ermittelten Oberflächenpotenziale zwischen der ungetemperten Probe und der getemperten Probe zeigt eindeutig, dass sich an den Rändern des getemperten NCCs kaum Gold-Nanopartikel befinden und dass möglicherweise der Ligandenmantel der Goldpartikel bei diesen Temperaturen ($T = 300^\circ\text{C}$) verdampft sein könnte.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der KPFM-Ergebnisse

Probe in Abb.	Temp.	$\phi_{\text{surf}} = \phi_{\text{tip}} - eU_{\text{Kelvin}} [\text{eV}]$ (vgl. Gl. (2.34))		
		Substrat	NCC	
			Oberfläche	Randgebiet
4.8	Nein	5.146 ± 0.006	5.092 ± 0.009	
4.9		5.225 ± 0.006	5.089 ± 0.008	
4.10	300°C	5.306 ± 0.037	5.195 ± 0.022	4.902 ± 0.037
4.11		5.314 ± 0.045	5.201 ± 0.022	4.937 ± 0.041

4.4.2 Leitfähigkeitsexperimente an NCCs mit dem CP-AFM

4.4.2.1 CP-AFM-Messergebnisse von NCCs

Leitfähigkeitsmessungen sind neben den Potenzialmessungen sehr wichtige Experimente, die Aufschluss über die Ladungstransport-Phänomene liefern. Ziel dieser Arbeit ist es herauszufinden, welches I-U-Verhalten der NCC zeigt und wie sich der Einfluss des Temperprozesses auf die I-U-Charakteristik ausgewirkt hat.

Wie bereits im Kapitel 3.2.3 erwähnt, sind vor und nach dem I-U-Experiment Referenzmessungen auf einer Goldschicht durchgeführt worden. Diese Messungen sind zur Kontrolle der elektrischen Kontaktierung zwischen der Goldschicht und der Messspitze und zur Überprüfung der Widerstandsänderung vor und nach dem I-U-Experiment am NCC durchgeführt worden. Alle Referenz-I-U-Messungen zeigten erwartungsgemäß Ohm'sches Verhalten, dessen Steigungen Δ abhängig von der verwendeten Messspitze im Bereich zwischen 0.43 mS ($\hat{=} R = 2.33\text{k}\Omega$) und 0.96 mS ($\hat{=} R = 1.04\text{k}\Omega$) variierten (s. Abb. 4.12). Der dominierende

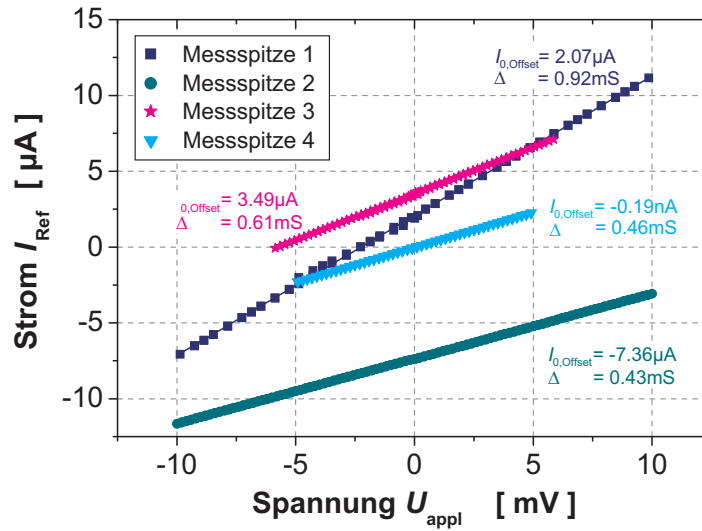


Abbildung 4.12: Referenz-I-U-Messungen mit verschiedenen Messspitzen auf goldbeschichtetem GaAs-Substrat bei einer Auflagekraft der Messspitzen von ca. 600mN.

Widerstandsteil ist neben dem Kontaktwiderstand der Widerstand der Messspitze selbst. Die Auflagekraft für alle Messspitzen betrug bei diesen Messungen ca. 600nN. Wenn man den nominellen spezifischen Widerstand ($\rho_{\text{tip}} = 0.003 \cdots 0.005 \Omega \text{cm}$) der Diamantbeschichtung, die Schichtdicke ($d = 100 \text{nm}$), die Abmessungen des gesamten Cantileversystems und den Übergangswiderstand der Cantilevermontierung zugrunde legt, ergibt sich ein nomineller Widerstand von $1.1 \cdots 1.6 \text{k}\Omega$ (Rechnung im Anhang A.6).

Zusammenfassend zeigt sich damit, dass der Messspitzenwiderstand im Wesentlichen von dem Widerstand der Messspitze bestimmt wird und die Widerstandsbeiträge durch den Spitze-Probe-Kontaktwiderstand nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Der in Abb. 4.12 zu sehende Stromoffset ist auf den Photoeffekt zurückzuführen, der vom Laserlicht von der optischen Detektionseinheit zur Messung der Cantileverauslenkung verursacht wird.

CP-AFM an reinen K_2SO_4 -Mikrokristallen

Zunächst wurde zur Verifikation der elektrischen Isolationseigenschaft der reine K_2SO_4 -Mikrokristall untersucht, der für den Vergleich mit den I-U-Kurven der NCCs notwendig ist. Nach Chen *et al.* und Choi *et al.* ist der ionische Salzkristall K_2SO_4 ein reiner Ionenleiter mit einer sehr niedrigen elektrischen Leitfähigkeit von weniger als $\sigma_{\text{K}_2\text{SO}_4}^{\text{Zi.}} \leq 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei Zimmertemperatur [123, 124]. Das Ergebnis einer entsprechenden Leitfähigkeitsmessung zeigt Abbildung 4.13. Der im drei-dimensionalen Topographiebild (Abb. 4.13a)) abgebildete K_2SO_4 -Mikrokristall hat eine quaderförmige Struktur mit den Abmessungen $L \times B \times H = 2.6 \mu\text{m} \times 2.1 \mu\text{m} \times 0.12 \mu\text{m}$. Die für diesen Kristall aufgezeichnete I-U-Charakteristik in Abb. 4.13b) zeigt im abgebildeten Spannungsbereich von $U_{\text{appl}} = -20 \text{ V}$ bis $U_{\text{appl}} = +20 \text{ V}$ praktisch keinen Stromfluss. Damit verhält sich der Kristall wie ein reiner Isolator und beweist zudem noch eine hohe Kurzschlussfestigkeit bei hohen elektrischen Feldstärken, die in der Größenordnung von einigen 10^6 Vm^{-1} lagen.

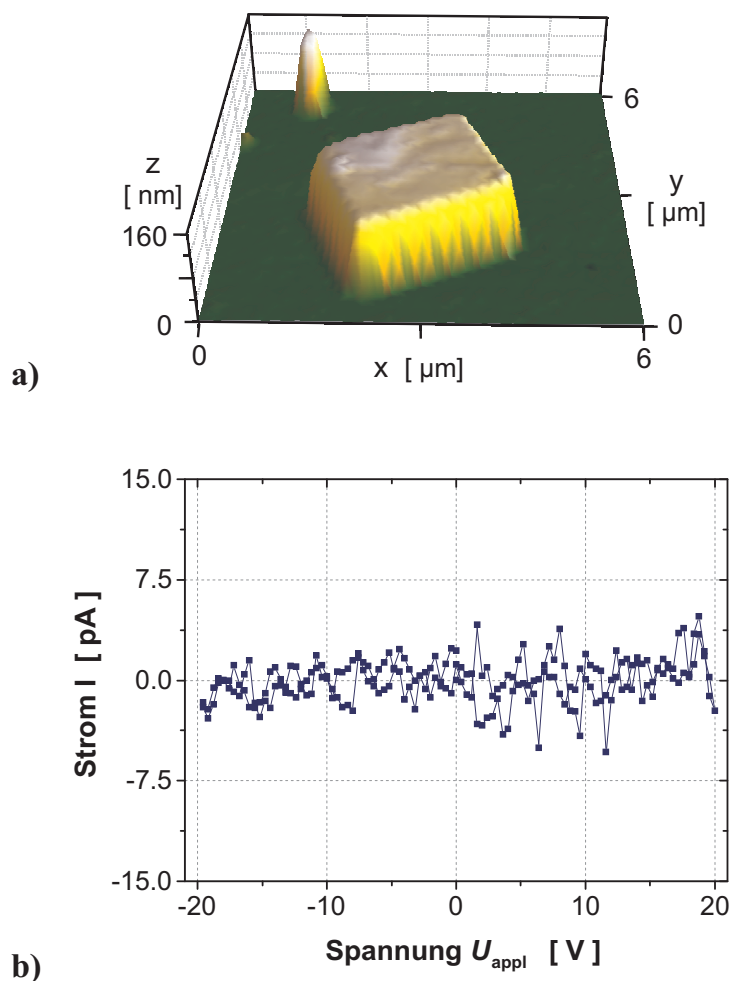


Abbildung 4.13: *CP-AFM-Experiment an reinen K_2SO_4 -Kristallen: a) 3D-Topographie-Bild b) I-U-Diagramm. Kurve zeigt einen Vor- und Rücklauf-Ast.*

Die im Folgenden präsentierten Messergebnisse sind nur für diese in dieser Arbeit untersuchten NCCs repräsentativ und können somit nicht auf andere NCCs übertragen werden. Bei vielen NCCs konnte kein Stromfluss nachgewiesen werden, da dieser möglicherweise unter der Nachweisgrenze des CP-AFM-Messsystems lag.

CP-AFM an ungetemperten NCCs

Zunächst wurden ungetemperte NCCs auf ihr Leitfähigkeitsverhalten hin untersucht. Ein entsprechendes Ergebnis für einen ungetemperten NCC ist in Abb. 4.14 dargestellt. Der untersuchte NCC hat die Abmessung von $L \times B \times H = 1.24\mu\text{m} \times 1.08\mu\text{m} \times 0.105\mu\text{m}$ (s. Abb. 4.14a)). Die dazugehörige I-U-Charakteristik ist in Abb. 4.14b) abgebildet. Es zeigt zwei I-U-Kurven des NCCs, da aus Reproduzierbarkeitsgründen die Messung min-

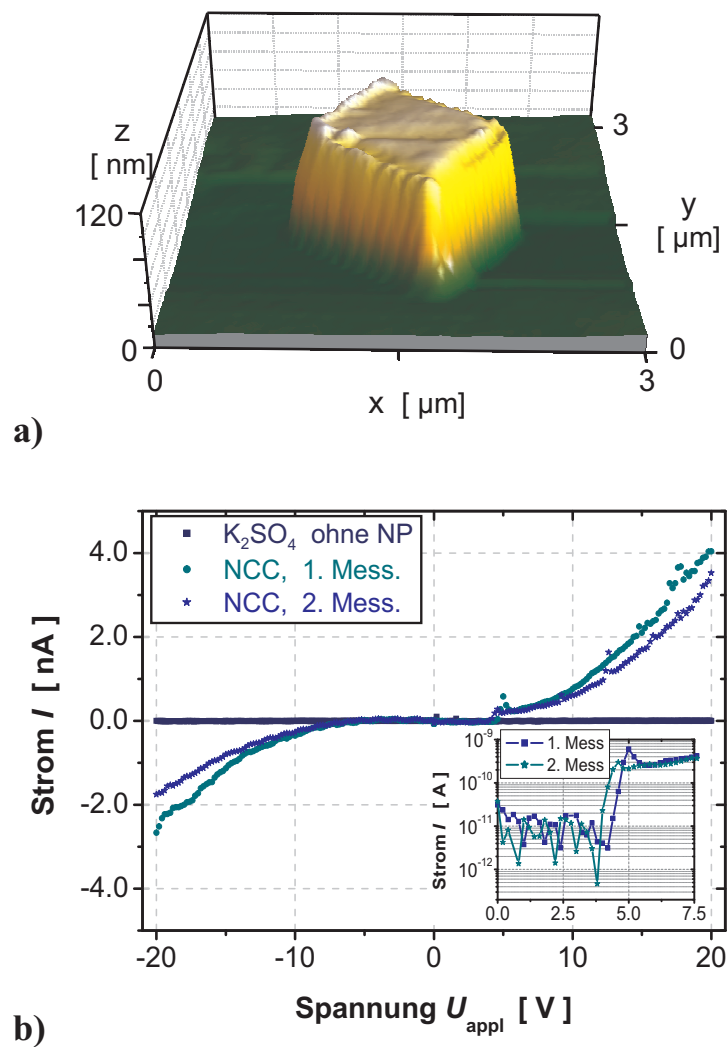


Abbildung 4.14: CP-AFM-Experiment an ungetemperten NCCs:

a) 3D-Topographie-Bild b) I-U-Diagramm: $I = f(U_{\text{appl}})$.

destens einmal wiederholt wurde. Zum Vergleich wurde auch das Messergebnis für den reinen K_2SO_4 -Mikrokristall aus Abb. 4.13 eingetragen. Für den angelegten Spannungsbereich $U_{\text{appl}} = \pm 20 \text{ V}$ zeigen beide Strom-Kurven einen “S“-förmigen Kurvenverlauf mit Strömen bis 4 nA . Aus dem Vergleich mit dem Messergebnis aus Abb. 4.13b) ist eindeutig ersichtlich, dass der Ladungstransport nur über den Partikelmantel und nicht durch eventuelle Kriechströme durch den Mikrokristall erfolgte. Im positiven Pfad wurde für beide Messdurchgänge bei $U_{\text{appl}} \sim 4 \text{ V}$ eine Stufe beobachtet, die in der negativen Spannungsrichtung nicht auftritt. Zur genaueren Betrachtung wurde dieser Bereich extrahiert im Diagramm in Abb. 4.14b) unten rechts dargestellt. Es zeigt den extrahierten Bereich der I-U-Charakteristik in halblogarithmischer Darstellung. In dieser Darstellung ist deutlich zu sehen, dass in der halblogarithmischen Auftragung im Spannungsbereich zwischen 3.7 V bis 5 V eine fast lineare Steigung der Stromkurven zu sehen ist. In diesem Spannungsbereich steigt der Strom exponentiell mit zunehmender Spannung U_{app} am stärksten an. Jedoch ist der Grund hierfür unklar, warum gerade in diesem Spannungsbereich der Strom so auffällig stark angestiegen ist.

CP-AFM an getemperten NCCs

Abb. 4.15 präsentiert ein exemplarisches CP-AFM-Messergebnis von einem bei $T = 200^\circ \text{C}$ getemperten NCC. In der Abbildung sind zwei I-U-Kurven, die den Stromfluss durch den getemperten NCC zeigen, aufgetragen. Zum Vergleich wurde das Messergebnis aus Abb. 4.13 des reinen K_2SO_4 -Mikrokristalls ebenfalls mit aufgetragen.

Der hier untersuchte NCC ist in Abb. 4.15a) abgebildet und hat die Dimension von $L \times B \times H = 0.816 \mu\text{m} \times 0.785 \mu\text{m} \times 0.12 \mu\text{m}$. Auch hier haben die beiden I-U-Kurven die Gestalt einer “S“-Form. In diesem Experiment sind für den angelegten Spannungsbereich bis $U_{\text{appl}} = \pm 15 \text{ V}$ Ströme bis 60 pA gemessen worden. Sie sind damit um 2 Größenordnungen kleiner als bei dem ungetemperten NCC aus Abb. 4.14b). Diese rapide Abnahme der Leitfähigkeit wurde auch bei unserem EU-Partner am Institut für Mikroelektronik beobachtet, die Leitfähigkeitsmessungen an NCC-Agglomeraten durchführten [35].

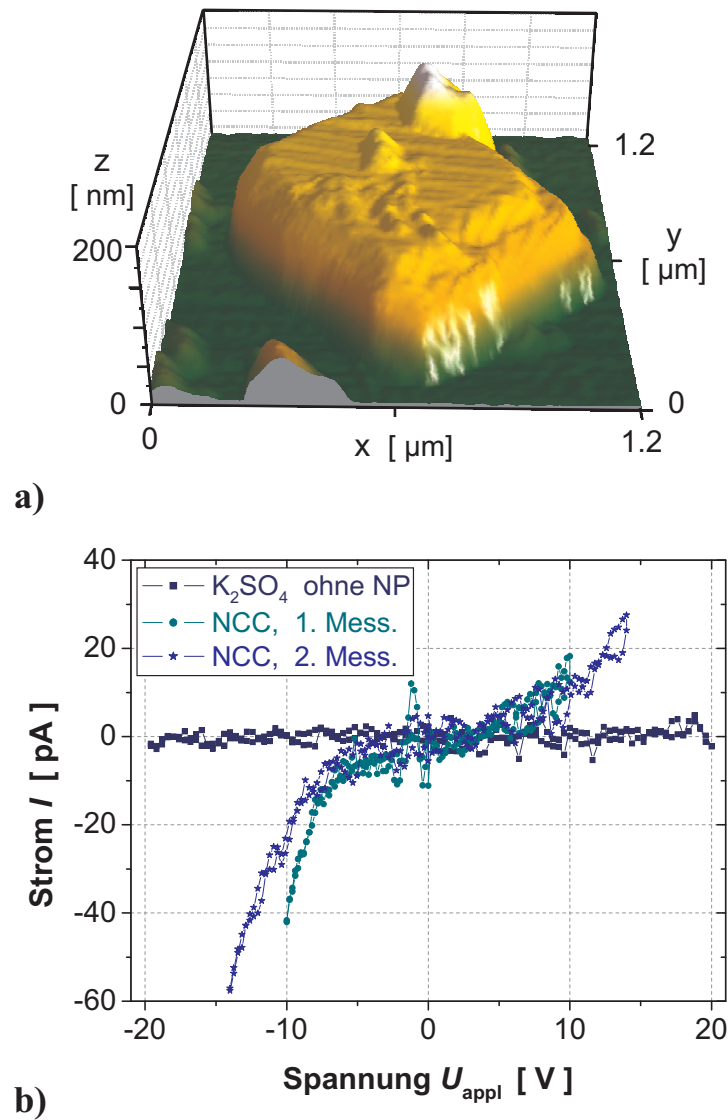


Abbildung 4.15: *CP-AFM-Experiment an getemperten NCCs:*
Probe wurde bei $T = 200^\circ\text{C}$ getempert a) *3D-Topographie-Bild*
 b) *I-U-Diagramm.*

Auf den oben gezeigten KPFM-Ergebnissen der getemperten NCCs sind an den Rändern ausgeprägte “Potentialwälle“ zu sehen, die auf eine Ausdünnung der Gold-Nanopartikel im Randbereich hindeuten. Somit ist in diesem Bereich die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein leitfähiger Verbindungen zwischen den Gold-Nanopartikeln auf den Seitenflächen

und den Goldpartikeln auf der Oberfläche des Mikrokristalls sehr gering, was eine starke Verringerung des Stromflusses zu Folge hat. Möglicherweise spielt auch das Verdampfen der Tiopronin-Liganden infolge der thermischen Behandlung bei diesen hohen Temperaturen von $T = 200^\circ\text{C}$ eine Rolle. Das Verdampfen der Tiopronin-Liganden beim Tempern wurde mittels Differential Scanning Kalorimetrie- bzw. Thermo-Gravimetrie-Messungen bei unserem Projektpartner an der Universität Strathclyde in Glasgow [Univ2] nachgewiesen [118, 121, 114]. Somit konnte eine in Kap. 4.3 erhoffte Steigerung der Leitfähigkeit durch die thermische Behandlung nicht festgestellt werden.

Zusammenfassend konnte bei den Leitfähigkeitsexperimenten festgestellt, dass der Nanopartikelmantel für die beobachtete Leitfähigkeit verantwortlich ist. Sowohl der ungetemperte als auch der getemperte NCC zeigte ein charakteristisches nicht lineares I-U-Verhalten mit einer insgesamt sehr schwachen Leitfähigkeit. Insbesondere bei den getemperten NCC war der Stromfluss um 2 Größenordnungen niedriger, was darauf hindeutet, dass die Bedeckungsdichte der NCC-Oberflächen mit Nanopartikel insgesamt zu dünn und inhomogen sein müsste.

Kapitel 5

KPFM an $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ -Leuchtdioden

Durch die Entwicklung der Schichtstrukturtechnologie vom einfachen pn-Übergang über die Heterostrukturtechnik [125, 126] mit Multi-Quantum-Wells [126, 127] und Spiegelschicht- [127] und Fensterschichttechnologie [128] bis hin zur Oberflächenstrukturierung [129] wurde die Effizienz von Leuchtdioden (LED \doteq Light Emitting Device) immer weiter gesteigert. Die Effizienzsteigerung ist ebenfalls mit der Miniaturisierung der LED verbunden, wodurch die Auskopplungsrate der Photonen aufgrund der kürzeren Wegstrecken im Kristall vom Rekombinationsort bis zur Oberfläche gesteigert werden kann [5]. Verbunden ist diese Miniaturisierung der LEDs auch mit einer Reduzierung der Strukturgröße der Schichten. Es werden deswegen Kenntnisse über die elektronischen Eigenschaften der Materialgrenzschichten in einem Vielschichtsystem für die Entwicklung leistungsfähiger LEDs immer bedeutsamer.

Meist bestehen die Schichtstrukturen solcher Hochleistungs-LEDs aus hochkomplexen quaternären Materialsystemen. Diese Schichtsysteme bieten die Möglichkeit, durch Einstellung der Komposition ternärer HL-Anteile die Größe der Bandlücke zu ändern, womit heutzutage ein weiter Bereich des optischen Spektrums abgedeckt werden kann. Nach und nach werden die Hochleistungs-LEDs immer mehr die herkömmlichen Leuchtmittel wie die Glüh-

lampe und die Leuchtstoff-Röhren verdrängen [6].

Eine in vieler Hinsicht große Herausforderung bereitet die Herstellung solch komplexer Materialschichtsysteme auf der Nanometerskala. Damit die Effizienz der LEDs gesteigert werden kann, muss der Herstellungsprozess hinsichtlich der elektrischen Kenngrößen, z.B. der Spannungsabfall an Heteroübergängen, optimiert werden.

Eine Möglichkeit zur Analyse der Spannungsabfälle quer zu den HL-Heterostruktur (HS)-Schichten bietet KPFM unter Betriebsbedingungen. Jeder zusätzliche Spannungsabfall in einer Schichtsequenz außerhalb der sogenannten aktiven Schicht führt zur Minderung der Leuchteffizienz einer LED. Es ist deshalb von Interesse aus dem Spannungsabfallverlauf quer zu den HL-Schichten Rückschlüsse auf eventuelle Gebiete zu erhalten, die für parasitäre Spannungsabfälle verantwortlich sind. Diese Spannungsabfallanalyse kann auch hilfreich für das Studium des Alterungsprozesses sein und Hinweise liefern, wo und an welchen Schichten sich die Spannungsabfall-Verhältnisse gegenüber einer ungealterten LED verändert haben.

Es werden in diesem Kapitel Resultate einer Machbarkeitsstudie von Spannungsabfallmessungen mittels der KPFM am Beispiel von $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ -LEDs vorgestellt, die auf einer von Lévêque et al. vorgeschlagenen Messmethode beruht [20] (vgl. auch Kap. 2.3.3). Zunächst wird der strukturelle Aufbau der untersuchten LEDs auf der Basis des $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ - Materialsystems und die Präparation dieser LEDs für das KPFM-Messsystem näher erläutert. Anschließend werden einige exemplarische Resultate der Spannungsabfallmessung präsentiert und diskutiert.

5.1 Die $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ -Multi-Quantum-Well-LED

Die auf dem Materialsystem $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ basierende LED hat in letzter Zeit aufgrund der großen direkten Bandlücke und der sehr guten Anpassung der Gitterkonstanten auf Standard-Substrate, wie z.B. GaAs oder Ge [130], eine besondere Bedeutung in der Herstellung von optoelektronischen Bauelementen erlangt. Aufgewachsen werden diese LEDs i. allg. mittels Metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE \triangleq Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy). Die in dieser Arbeit untersuchten LEDs waren auf GaAs aufgewachsen.

Allgemein lässt sich die Größe der Gitterkonstanten a gemäß der Vegardschen Regel bestimmen, die einen linearen Zusammenhang zwischen a und der Komposition x beschreibt. Eine ähnliche Beziehung gilt auch zwischen der Bandlücke E_{gap} und x , allerdings treten mehr oder weniger starke Abweichungen vom linearen Verlauf auf, die durch den Bowing-Parameter beschrieben werden. Die Variation der Gitterkonstanten a und der Bandlücke für das Materialsystem $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ kann als Mischung der ternären Anteile AlInP und GaInP über das Kompositionsverhältnis x für ein konstantes y aufgefasst werden. Mögliche Variationen sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Für die Gitteranpassung der $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ -LEDs auf GaAs-Substrate wurde der Indiumgehalt zu $y = 0.5$ fixiert. Durch die Variation des Aluminiumanteils x ergibt sich für die direkte Bandlücke E_{gap}^{Γ} und die indirekte Bandlücke E_{gap}^X eine näherungsweise lineare Beziehung zu x [6, 131]:

$$\begin{aligned} E_{\text{gap}}^{\Gamma}(x) &= 1.9 + 0.61x & [\text{eV}] \\ E_{\text{gap}}^X(x) &= 2.204 + 0.085x & [\text{eV}] \end{aligned} \tag{5.1}$$

Daraus folgt, dass bei $x = 0.58$ der $\Gamma - X$ -Übergang eintritt und die AlGaInP-LED im optischen Spektrum zwischen den Wellenlängen $\lambda = 640 \text{ nm}$ (rot) und $\lambda = 550 \text{ nm}$ (grün-gelb) Licht emittieren kann. Die Schichttechnologie dieser LEDs beruht auf einer aktiven $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ -Multi-Quantum-Well-Schicht (MQW), die zwischen zwei $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ -Einschlussschichten eingebettet ist [6]. Dieses Schichtdesign erlaubt eine hohe Lichtemissionsausbeute. Durch das Einschließen quasifreier Ladungsträger in die aktive Schicht wird

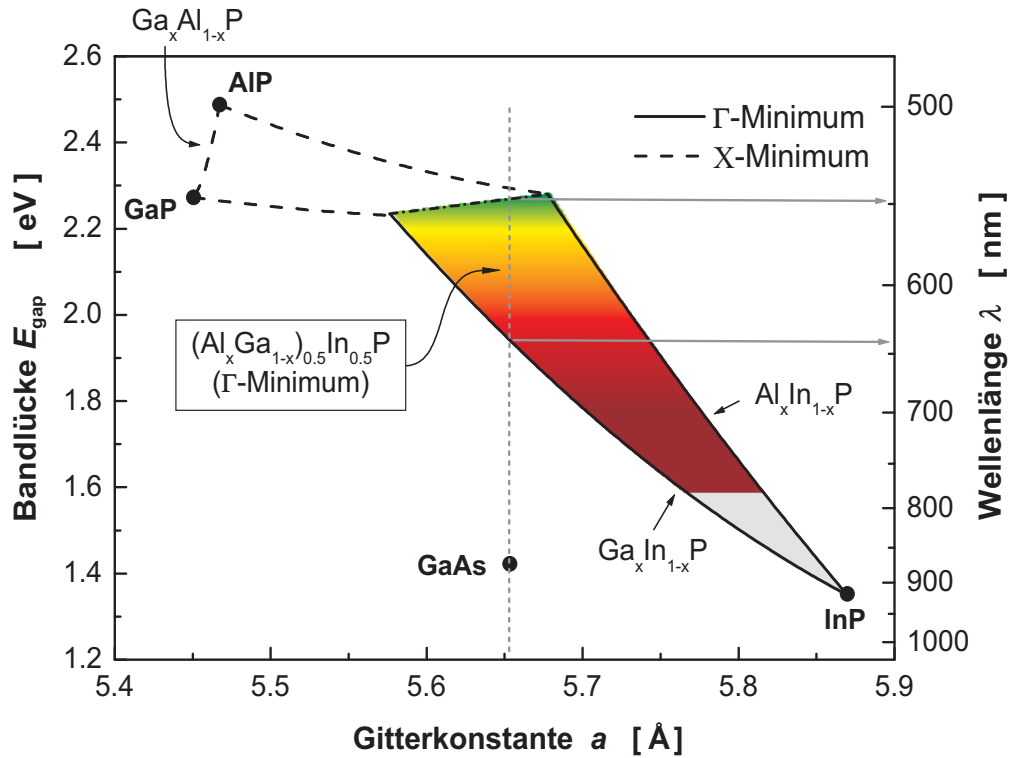


Abbildung 5.1: Variation der Bandlücken E_{gap} der ternären Halbleiter GaInP und AlInP in Abhängigkeit von der Gitterkonstante a für $T = 300$ K.

die Wahrscheinlichkeit für das Abwandern dieser Ladungsträger (Leckstrom) minimiert. Die detaillierte Schichtstruktur der in dieser Arbeit untersuchten LEDs ist in Abb. 5.2 zu sehen.

Zwischen der LED und dem GaAs-Substrat befindet sich eine Spiegelschicht, der sogenannte “Distributed Bragg Reflector“ (DBR). Diese DBR-Schicht besteht aus dielektrischen AlAs/AlGaAs–Multischichten mit unterschiedlichen Schichtdicken und Brechungsindizes, wodurch das Licht an dessen Grenzflächen reflektiert wird. Dadurch wird das emittierte Licht zur Oberfläche hin reflektiert, wo es dann aus dem HL austreten kann. Auf diese Weise wird die Transmission der Photonen in das GaAs-Substrat minimiert, womit die Absorptionsverluste des emittierten Lichts im Substrat reduziert werden [127]. Die auf der Oberseite der LED aufgewachsene Fensterschicht besteht aus einem hochtransparenten und

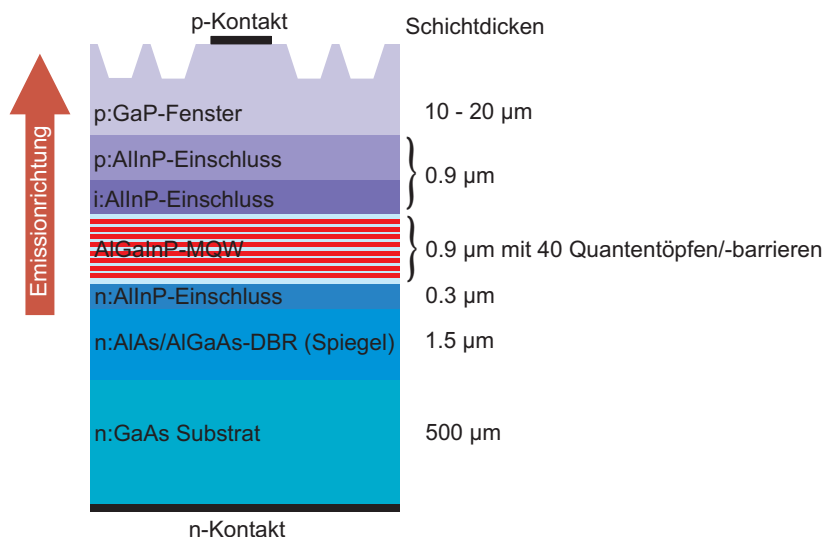


Abbildung 5.2: Schichtstruktur der in dieser Arbeit untersuchten $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ -LEDs.

hochleitfähigen GaP-Material. Sie gewährt eine bessere und gleichmäßige Stromverteilung über die gesamte Querschnittsfläche der LED und trägt zu einer Erhöhung der Photonen- ausbeute in der aktiven Schicht bei [128]. Zur Steigerung des Auskopplungswirkungsgrades der Photonen aus dem HL wurde die Oberfläche des GaP-Fensters zusätzlich noch struk- turiert. Diese Strukturierung der Oberfläche bewirkt eine Reduktion der Reflektionsrate des Lichts an der Oberflächengrenzschicht aufgrund der hohen Wahrscheinlichkeit, dass die Photonen mit einem kleinen Winkel zur Oberflächenlotsenkrechten auf die Grenzschicht auftreffen [129].

Die nominellen Schichtdicken der in dieser Arbeit untersuchten LED sind: $\sim 500\mu m$ n : GaAs-Substrat, $1.5\mu m$ n : AlAs/AlGaAs Distributed Bragg-Reflector (DBR), $0.3\mu m$ n : AlInP-Einschlussschicht, $0.9\mu m$ $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ Multi-Quantum-Well Schicht als aktive Schicht mit 40 Quantentöpfen, $0.9\mu m$ p und i : AlInP-Einschlussschicht sowie der $10 - 20\mu m$ p : GaP-Fenster-Schicht.

Bei der Herstellung der LEDs wurde der Aluminiumgehalt x der Quantentöpfe in der MQW-Schicht auf $x \approx 0.38$ und in den Barrieren auf $x \approx 0.65$ festgelegt. Damit hat

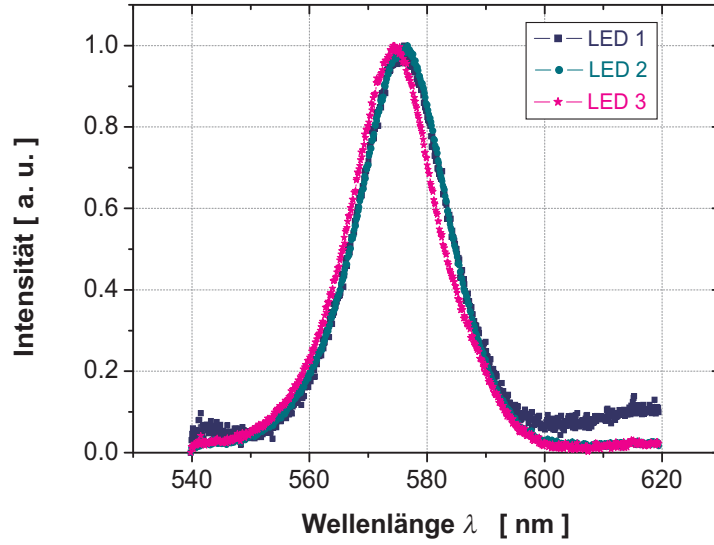


Abbildung 5.3: *Photolumineszenz-Spektrum der untersuchten AlGaInP-LEDs “LED 1“, “LED 2“ und “LED 3“.*

die LED nach Gl. 5.1 eine direkte Bandlücke von $E_{\text{gap}}^{\Gamma} = 2.13 \text{ eV}$ und emittiert Licht mit der Wellenlänge von $\lambda = 577 \text{ nm}$, was auch von dem in Abb. 5.3 dargestellten Photolumineszenz-Spektrum für die drei in dieser Arbeit untersuchten LEDs bestätigt wird. Im Folgenden werden diese $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ -LEDs, nur noch “AlGaInP-LED“ genannt. Diese wurden von der Fa. OSRAM Opto Semiconductors [Comp8] zu Untersuchungszwecken zur Verfügung gestellt. Die technischen Daten dieser AlGaInP-LEDs sind in der nachfolgenden Tabelle 5.1 aufgelistet. Bis auf die Wellenlänge λ entsprechen die in der Tabelle eingetragenen Daten den nominellen Angaben der Fa. OSRAM für eine nicht-gestresste AlGaInP-LED.

Alle drei LEDs stammen aus der gleichen Epitaxie. Aus dem Wafer werden die *AlGaInP*-LEDs auf eine Querschnittsfläche von ca. $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ausgesägt und zur elektrischen Kontaktierung auf einen TO-18-Träger geklebt (s. Abb. 5.4a)). Zu Testzwecken wurden LED 1 und LED 3 mit einem Strom von $I_{\text{stress}} = 80 \text{ mA}$ für $t = 10 \text{ h}$ gestresst.

Tabelle 5.1: Nominelle Daten nicht-gestresster AlGaInP-LEDs

LED-Nr.	1	2	3
U_F [V]	> 2.0	> 2.0	> 2.0
I_F [mA]	~ 70	~ 70	~ 70
λ [nm] nominell 577 nm	576 ¹	575 ¹	574 ¹
Al-Komp. x well	0.38	0.38	0.38
Al-Komp. x barrier	0.65	0.65	0.65

¹Photolumineszenz-Spektroskopiemessung (s. Abb. 5.3)

5.2 LED-Probenpräparation für das KPFM-Experiment

Wie bereits erwähnt, werden die AlGaInP-LEDs standardmäßig aus einem Wafer in quaderförmige Stücke mit einer Kantenlänge von ca. $l \approx 300 \mu\text{m}$ herausgesägt und leitfähig auf einen TO-18-Träger geklebt (siehe Abb. 5.4a)). Zur Vermeidung von evtl. auftretenden Oberflächenkurzschlußströmen an den Heterostruktur (HS)-Schichten durch Sägerückstände werden die Seitenflächen geätzt. Für die KPFM-Untersuchungen wurden diese AlGaInP-LEDs in Kunststoff eingegossen. Danach wurde die gesamte Probe parallel zu einer der Seitenflächen durchgesägt und abschließend planpoliert. Die Oberfläche wurde soweit abgeschliffen, dass ein Teil des p-seitigen Kontakts an der Oberfläche zum Vorschein kommt und die Sägeriefen praktisch wegpoliert worden sind (siehe Abb. 5.4b)). Das Vorhandensein eines p-Kontakts ist für die Verifikation des gesamten Spannungsabfalls notwendig (siehe Kap. 5.4.1).

Die LED-Probe wurde so auf den Probenhalter des KPFMs befestigt und ausgerichtet, dass

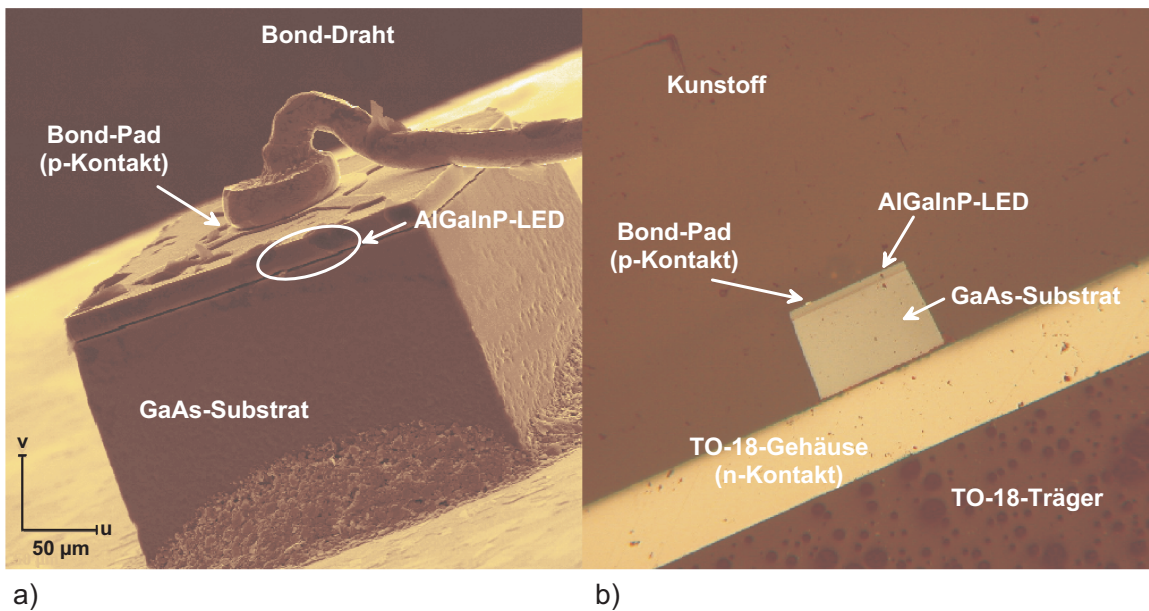


Abbildung 5.4: a) Rasterelektronenmikroskop-Bild einer AlGaInP-LED. b) Lichtbildaufnahme einer fürs KPFM-Experiment präparierten LED.

der Cantilever parallel zu den HS-Schichten orientiert ist. Ein Exemplar der im KPFM-System eingebauten AlGaInP-LED ist in Abb. 5.5 zu sehen. Der leuchtende Punkt in der Mitte des gelb-grünen Kunststoffs ist die AlGaInP-LED. Wie dieses Foto beweist, leuchtet diese LED bei einer Diodenspannung $U_{\text{Diode}} = 1.86 \text{ V}$ schon sehr hell.

Abhängig von der Art des Experiments wurden die Kontakte der LED entweder an eine Konstantspannungs- (siehe Kap. 5.4.1) oder an eine Konstantstromquelle angeschlossen (siehe Kap. 5.4.3). Die dazugehörige Beschaltung der AlGaInP-LED und des KPFM-Systems ist bereits in Kap. 3.1.2 beschrieben worden.

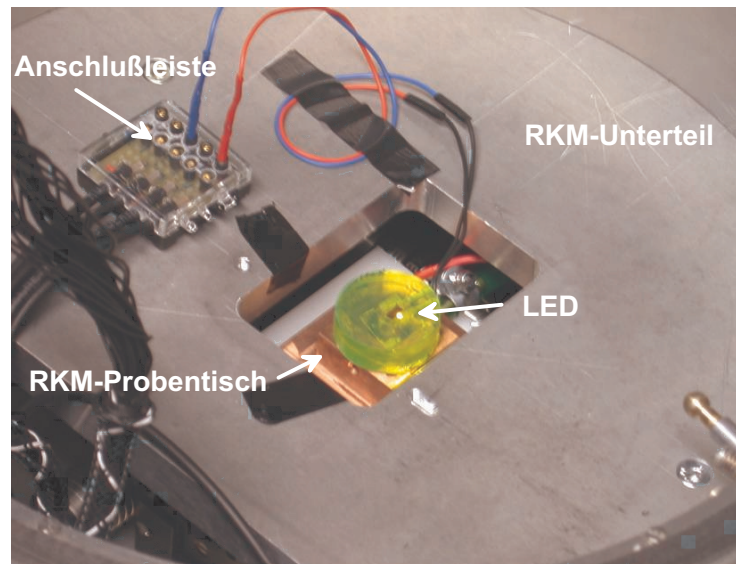


Abbildung 5.5: *Lichtbild einer eingebauten AlGaInP-LED im Rasterkraftmikroskop (AFM-Scannerkopf abgenommen).*

5.3 Bestimmung der Modulationsamplitude U_{Mod} für halbleiterbasierte Proben

Ein wichtiges Kriterium zur Bestimmung des realen Spannungsverlaufs mittels der in Kap. 2.3.3 erläuterten Subtraktionsmethode ist die Konstanz der Kontaktpotentialdifferenz U_{CPD} und damit die Invarianz der Bandverbiegung $\Delta\phi$ des HL's bei unterschiedlichen Vorspannungen U_{Diode} . Diese Voraussetzung muss auch ihre Gültigkeit haben, wenn zwischen der AFM-Messspitze und der HL-Probe eine Modulationsspannung U_{Mod} angelegt wird.

Bisher ist aus der Literatur bekannt, dass aufgrund der relativ kleinen Relaxationszeit der Ladungsträger (fs- bis ps-Bereich) im Vergleich zur Periodendauer der Modulationsfrequenz f_{Mod} (kHz-Bereich) es an HL-Oberflächen zur Anreicherung und/oder Verarmung von Ladungsträgern kommt, wenn ein genügend großes U_{Mod} bei relativ kleiner f_{Mod} (< 100 kHz) gewählt wird [132]. Experimentell wurde dieses Phänomen im thermodynamischen Gleichgewicht von Arakawa *et al.* in ihrer Arbeit an einer GaAs-Probe bestätigt [133]. Die Autoren schlagen deshalb vor, den Einfluss von U_{Mod} auf die CPD zu reduzieren, indem man eine möglichst kleine Amplitude für U_{Mod} wählt. Jedoch schränken sie ein, dass bei einer zu gering eingestellten Modulationsamplitude das Messsignal im Rauschen des Messsystems untergeht. Das hat die Konsequenz, dass die evtl. verbliebene CPD vom Kelvin-Regler nicht mehr vollständig kompensiert werden kann, was zu einem größeren Messfehler führt.

Im Nichtgleichgewichtszustand, d.h. bei einer vorgespannten Diode, müssen noch zusätzlich Streu- und Einfangeffekte der Oberflächenzustände berücksichtigt werden [76]. Diese Effekte können im ungünstigen Fall zu einer Inversion an der HL-Oberfläche führen, wie sie in einer Arbeit von Shikler *et al.* bei einer GaP-LED beobachtet wurde [22, 23]. Für die Spannungsabfallanalyse an einer vorgespannten LED ist dies ein unerwünschter Effekt. Im schlimmsten Fall kann es dazu führen, dass die angelegte Diodenspannung nicht reproduziert wird. Dies wurde in einer Arbeit von Ankudinov *et al.* berichtet, die Untersuchungen

an einer InGaAs/AlGaAs/GaAs-Laserdiode mit der KPFM durchführten. [21]. Die Autoren führten die Diskrepanz sowohl auf die CPD-Änderung infolge nicht zu vernachlässigender Oberflächeneffekte, als auch auf den Einfluss zusätzlicher Kapazitätsbeiträge der gesamten Messspitze einschließlich dem Cantilever zurück. [69, 70, 71, 134]. Daneben könnte auch der Photoeffekt, hervorgerufen durch externe Lichtquellen, wie z.B. Laserlicht und/oder Umgebungsbeleuchtung, einen Beitrag zur Variation von U_{CPD} leisten [135, 136].

Ein weiteres Merkmal bei den bisher präsentierten Arbeiten von Lévêque *et al.* und Ankudinov *et al.* war der beobachtete erhöhte Spannungsabfall über der Substratschicht [20, 21]. In Erscheinung tritt dieser Effekt, sobald ein genügend großer Strom durch den HL fließt. Infolge einer dann verstärkt auftretenden Oberflächenladungsträger-Rekombination führt dies zu einer zusätzlichen Variation von U_{CPD} [21].

Bisher existieren in der KPFM-Literatur keine Berichte, die das Oberflächenverhalten von HL-Dioden unter Vorspannungsbedingungen bei unterschiedlichen Modulationsspannungen U_{Mod} beschreiben. Deshalb wurden Voruntersuchungen durchgeführt, um die optimale Modulationsspannung für die in dieser Arbeit untersuchten AlGaInP-LEDs zu ermitteln und somit den Einfluss der oben beschriebenen Störeffekte möglichst klein zu halten. Es wird in diesem Abschnitt ein exemplarisches Resultat vom Einfluss der Modulationsspannung U_{Mod} auf die CPD der AlGaInP-LED präsentiert.

Für dieses Experiment wurde das in Kap. 3.1.2 beschriebene KPFM-System benutzt. Ein exemplarisches Messergebnis ist in Abb. 5.6 dargestellt. Es zeigt die gemessenen Kelvin-Spannungen als Funktion der Modulationsspannung U_{Mod} bei verschiedenen Diodenspannungen U_{Diode} . Aufgezeichnet worden sind diese Werte auf dem n-dotierten GaAs-Substrat ca. $5\ \mu\text{m}$ unterhalb der DBR-Schicht und auf der p-dotierten GaP-Fensterschicht nahe am p-Kontakt. Dabei wurde U_{Mod} von 0.05V bis 5V bei fest gewählten $f_{\text{Mod}} = 21\ \text{kHz}$ und U_{Diode} von -1.5V bis +1.84V schrittweise geändert. Aus diesen Kurven ist die Änderung von U_{Kelvin} als Funktion von U_{Mod} deutlich zu sehen. Für alle Diodenspannungen zeigt die Kelvin-Spannung U_{Kelvin} mit zunehmenden U_{Mod} einen tendenziell steigenden Verlauf, die beim n : GaAs-Substrat stärker ausfällt als beim p : GaP-Fenster. Eine Ausnahme macht hierbei das n : GaAs-Substrat bei $U_{\text{Diode}} = -1.5\ \text{V}$. Offensichtlich scheint sich hier für

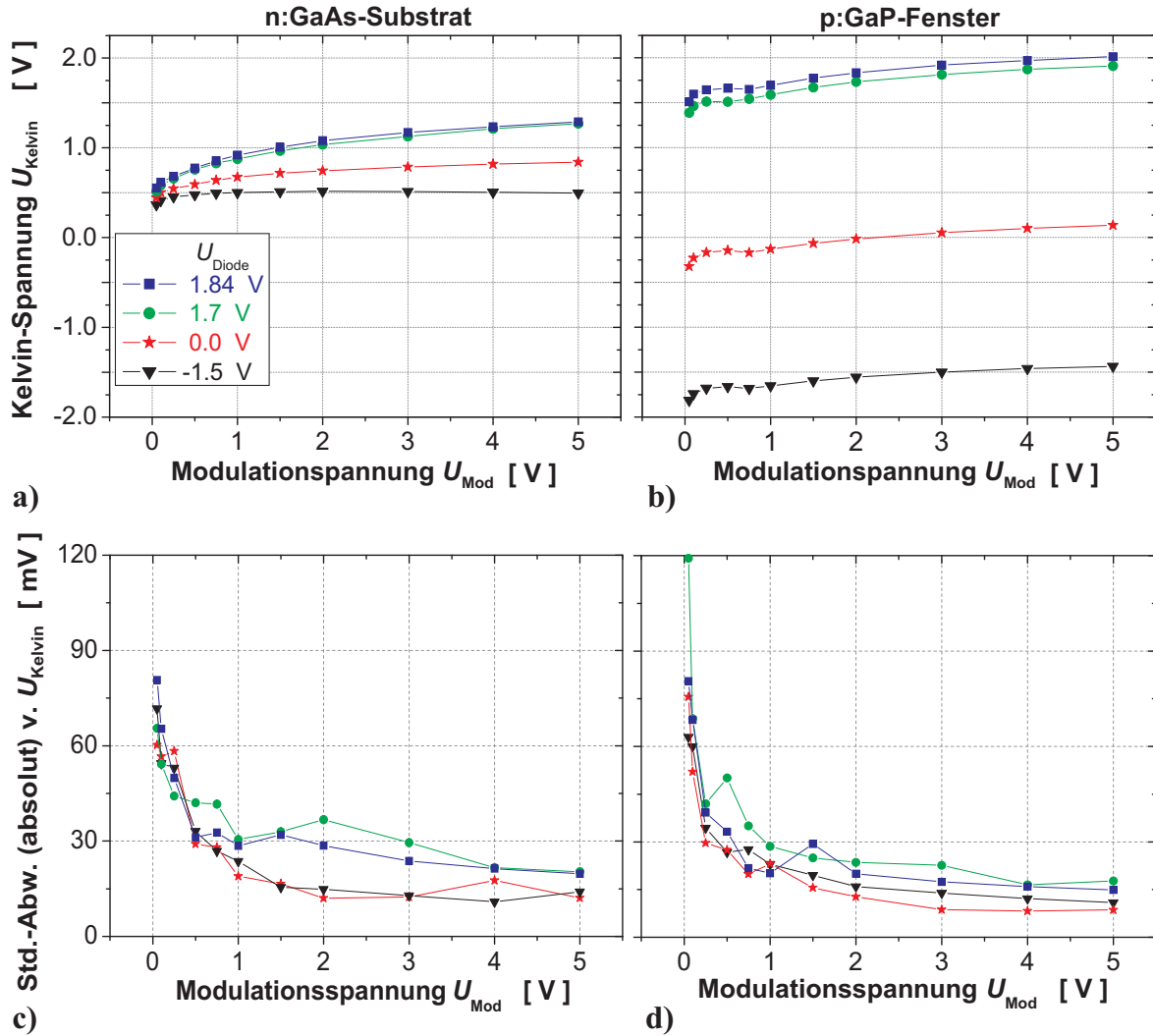


Abbildung 5.6: Kelvinspannung U_{Kelvin} in Abhängigkeit von der Modulationspannung auf a) n : GaAs-Substrat und auf b) p : GaP-Fenster. Standardabweichung (Absolutwert) des Mittelwerts der Kelvin-Spannung U_{Kelvin} in Abhängigkeit von U_{Mod} auf n : GaAs-Substrat und auf b) p : GaP-Fenster.

$U_{\text{Mod}} > 1 \text{ V}$ ein stabiler Zustand eingestellt zu haben bei der U_{Kelvin} kaum noch variiert. Des Weiteren ist beim p : GaP-Fenster in Abb. 5.6b) zwischen $U_{\text{Mod}} = 0.25 \text{ V}$ und $U_{\text{Mod}} = 1.0 \text{ V}$ ein “Plateau“ zu sehen, bei dem die Kelvin-Spannung näherungsweise konstant ist.

In den Abb. 5.6c) und 5.6d) sind die Absolutwerte der Standardabweichung des Mittelwerts von U_{Kelvin} über die Modulationsspannung U_{Mod} für das GaAs-Substrat und für das GaP-Fenster aufgetragen. Ähnlich wie bei $1/U_{\text{Mod}}$ -Abhängigkeit der minimal detektierbaren Kelvinspannung U_{Kelvin} gemäß Gl. 3.1 aus Kap. 3.1.4.2 scheint auch die Standardabweichung von U_{Kelvin} umgekehrt proportional Modulationsamplitude U_{Mod} abzuhängen. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass unterhalb der Modulationsspannung $U_{\text{Mod}} = 250 \text{ mV}$ die Standardabweichung der gemessenen Kelvin-Spannung U_{Kelvin} rapide ansteigt, womit die gemessene Kelvin-Spannung größeren Schwankungen unterliegt. Der Grund dafür ist, dass bei kleinen Modulationsspannungen das Messsignal beim Ausregeln der CPD praktisch schneller im Rauschen untergeht als bei größer gewählten Modulationsspannungen [133]. Das bedeutet, dass die möglicherweise verbliebene CPD vom Kelvin-Regler nicht mehr vollständig kompensiert werden kann, womit auch ein größerer Fehler bei der Messung von U_{Kelvin} zu erwarten ist.

Andererseits treten bei zu groß gewählten Modulationsspannungen andere Messfehler auf. Wendet man die im Kap. 2.3.3 beschriebene Subtraktionsmethode zur Spannungsabfallbestimmung an, indem die 0.0V-Kurve (—★—-Kurve) von den übrigen Kurven subtrahiert wird, so erhält man den in Abb. 5.7a) und 5.7b) zu sehenden Verlauf der Spannungsabfallkurven U_{drop} als Funktion der Modulationsspannung U_{Mod} für das GaAs-Substrat und für das GaP-Fenster. Die aus der Subtraktionsmethode abgeleitete Spannung U_{drop} ist somit nicht, wie es von der Theorie erwartet wird, konstant, sondern ändert sich mit der Modulationsspannung U_{Mod} . Dieser Effekt ist beim n-dotierten GaAs-Substrat stärker ausgeprägt als beim p-dotierten GaP-Fenster. Damit wird deutlich, dass der Einfluss der Modulationsspannung U_{Mod} auf die Austrittsarbeit an der HL-Oberfläche nicht unterschätzt werden darf. Hervorgerufen wird diese Änderung durch die von der Modulationsspannung U_{Mod} induzierte Ladungsträgerfluktuation im HL-Kristall nahe an der Oberfläche, die mit einer Änderung der Bandverbiegung $\Delta\phi$ einhergeht. Nach Gl. 2.25 (vgl. Kap. 2.2.2.2) bewirkt dies auch eine Änderung der Austrittsarbeit ϕ_{surf} an der HL-Oberfläche und damit eine Änderung der CPD zwischen der Spitze und der HL-Oberfläche, was in Abb. 5.8 am Beispiel von GaP deutlich zu sehen ist. Hierbei wurden zur quantitativen Bestimmung von U_{CPD}

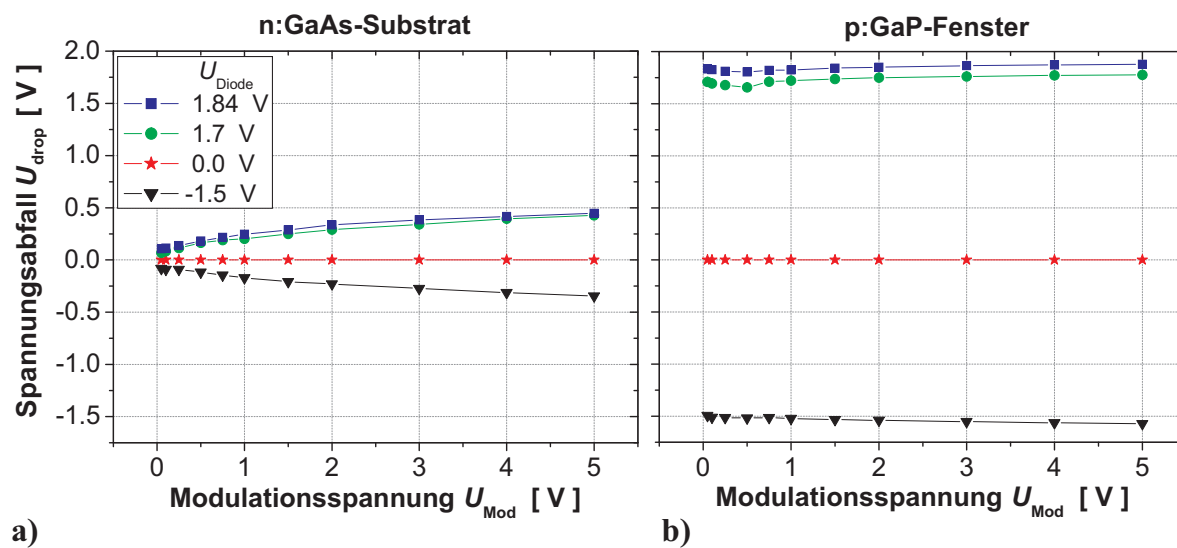


Abbildung 5.7: U_{drop} in Abhängigkeit von der Modulationspannung auf a) n : GaAs-Substrat und auf b) p : GaP-Fenster

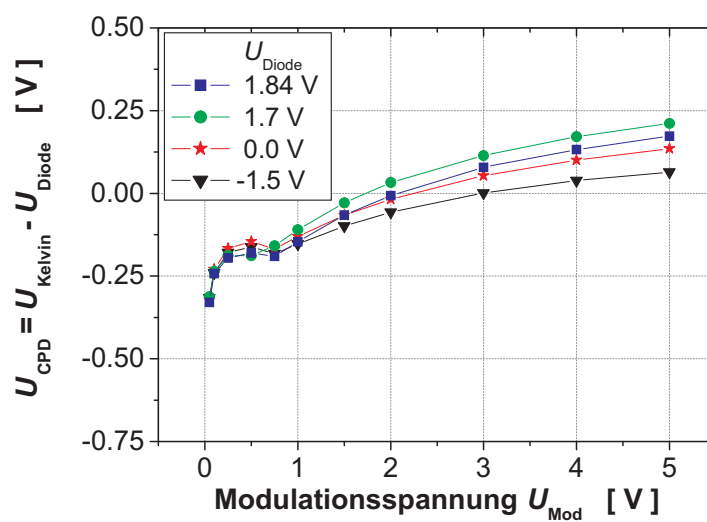


Abbildung 5.8: Änderung der CPD U_{CPD} am Beispiel von p-dotiertem GaP in Abhängigkeit von der Modulationspannung U_{Mod}

jeweils die angelegten Diodenspannungen U_{Diode} von den zugehörigen Kelvin-Spannungen U_{Kelvin} subtrahiert.

Für $U_{\text{Mod}} \geq 1 \text{ V}$ spreizen sich die Kurven mit steigendem U_{Mod} immer mehr auf. In diesem Spannungsbereich ist der Einfluss von U_{Mod} für unterschiedliche Diodenspannungen U_{Diode} auf die CPD U_{CPD} deutlich zu sehen und damit die Bestimmung des Spannungsabfalls U_{drop} mittels der Subtraktionsmethode fehlerbehaftet. Wenn die CPD zwischen dem Spitzenmaterial und dem GaP-Fenstermaterial genau bekannt ist und als unabhängig von U_{Mod} angenommen wird, so könnte aus diesen Kurven in Abb. 5.8 quantitativ der Fehler ermittelt werden.

Des Weiteren ist in diesem Diagramm zu beobachten, dass die 1.84V-Kurve (—■—-Kurve) für $U_{\text{Mod}} > 1 \text{ V}$ eine niedrigere CPD aufweist als die 1.7V-Kurve (—●—-Kurve). Dieser Effekt tritt erst verstärkt in Erscheinung, wenn ein genügend großer Strom durch den HL fließt und infolge von auftretenden Oberflächenladungsträger-Rekombinationen die U_{CPD} reduziert [21].

In wie weit sich die U_{CPD} bei einer vorgespannten LED gegenüber der U_{CPD} im nicht vorgespannten Fall ändert, hängt im Wesentlichen vom verwendeten HL-Material und von der Dotierungsart (p- bzw. n-Dotierung) ab. Diese Unterschiede haben auch einen Einfluss auf die Bestimmung der Spannungsdifferenz ΔU an den Grenzschichten zwischen dem p-i-n-Übergang der AlGaInP-LED, wie es in Abb. 5.9 zu sehen ist. Dargestellt sind hier die Spannungsdifferenzen ΔU über die Modulationsspannung U_{Mod} , die aus den Kurven in Abb. 5.7 zwischen dem p-dotierten GaP-Fenster und dem n-dotierten GaAs-Substrat abgeleitet wurden. Mit zunehmender Modulationsamplitude wird die gemessene Spannungsdifferenz ΔU der AlGaInP-LED, bedingt durch den stärkeren Einfluss der spannungsinduzierten CPD-Änderung von GaAs, immer kleiner.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass die Bestimmung des realen Verlaufs des Spannungsabfalls U_{drop} quer zu den HS-Schichten der AlGaInP-LED mittels der Subtraktionsmethode empfindlich von der Wahl der Modulationsamplitude von U_{Mod} abhängt. Die Modulationsspannung bewirkt bei großen Werten eine spannungsinduzierte Fluktuation der Ladungsträger im Kristall nahe an der HL-Oberfläche, die bei Vorspannung noch zusätz-

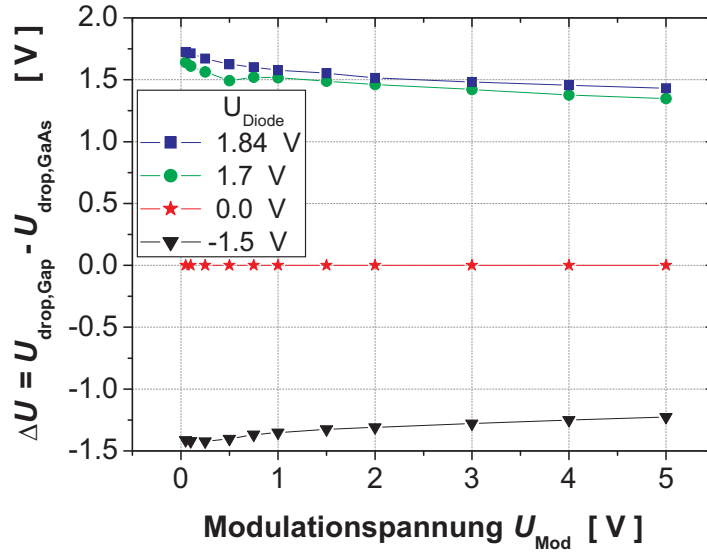


Abbildung 5.9: Änderung der CPD U_{CPD} am Beispiel von p -dotiertem GaP in Abhängigkeit von der Modulationsspannung U_{Mod}

lich verstärkt wird. Bei zu kleinen Modulationsamplituden dominiert die Rauschamplitude gegenüber dem Messsignal, womit die minimal detektierbare Kelvinspannung $U_{Kelvin,min}$ aufgrund der schwachen Signal-Rausch-Trennung schlechter wird und folglich steigt der Regelfehler des Kelvin-Reglers an. Damit nimmt auch der Fehler für die Bestimmung von U_{drop} zu. Für eine mit möglichst kleinen Fehlern behaftete quantitative Bestimmung des Spannungsabfalls muss somit ein Kompromiss für U_{Mod} gefunden werden. Es wurde deswegen für alle weitere in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Spannungsabfallmessung an AlGaInP-LEDs die Modulationsspannung U_{Mod} auf 0.5 V festgelegt. Für LEDs, dessen Schichten aus anderen Materialsystemen bestehen, ist mit anderen Verhältnissen für die U_{CPD} im vorgespannten Zustand zu rechnen, für die ein anderer Kompromiss für U_{Mod} gefunden werden muss.

5.4 Spannungsabfall an den Heterostruktur-Schichten einer $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ -LED

Im Folgenden werden Resultate der Spannungsanalyse an AlGaInP-LEDs vorgestellt. Zunächst wird in diesem Abschnitt auf das Experiment mit konstanter Diodenspannung eingegangen und anschließend dessen Ergebnis mittels Simulation verifiziert. Abschließend wird ein KPFM-Experiment bei konstantem Diodenstrom vorgestellt, bei dem bei einer gealterten AlGaInP-LED ein erhöhter Spannungsabfall an einer Grenzschicht zwischen dem p-dotierten GaP-Fenster und der p-dotierten AlInP-Einschlussschicht im Vergleich zu einer frisch präparierten AlGaInP-LED festgestellt worden ist.

5.4.1 Messung bei konstanter Diodenspannung

Die in diesem Abschnitt präsentierten Resultate stammen aus den KPFM-Experimenten an der AlGaInP-LED “LED 1“. Zur Verifikation der angelegten Diodenspannung U_{Diode} wurden zunächst KPFM-Messungen an der p-seitigen Kontaktelektrode und in der Umgebung der n-seitigen Kontaktelektrode durchgeführt. Ein entsprechendes Ergebnis ist in Abb. 5.10 in 3D-Darstellung abgebildet. Abb. 5.10a) zeigt hierbei die gemessene Kelvinspannung von der p-Elektrode (linke Seite) bis zur n : DBR/n : GaAs-Grenzschicht. Die Spannung U_{Diode} wurde dabei von -2.0V über 0V bis +1.84V schrittweise variiert. Aufgezeichnet wurde die daraus resultierende Kelvinspannung U_{Kelvin} im Line-Scan-Modus entlang der in Abb. 5.10a) (oben rechts) eingezeichneten gestrichelten Line, jeweils mit 20 Linien für jede eingestellte Diodenspannung. Es ist eine deutliche Kontraständerung von der linken zur rechten Seite infolge des Spannungsabfalls im Bereich der aktiven Schicht zu erkennen. Die Bereiche mit dem näherungsweise konstanten Kontrast von U_{Kelvin} auf der linken und auf der rechten Seite sind dem p : GaP-Fenster und der n : DBR-Schicht zuzuordnen. Die am linken Bildrand zu sehende Potenzialmulde ist dem Kontakt-Pad zuzuordnen. Sie resultiert aus einer anderen lokalen CPD als der des p : GaP-Fensters, da die Kontaktelektrode aus einem anderen Material besteht und daher eine andere material-

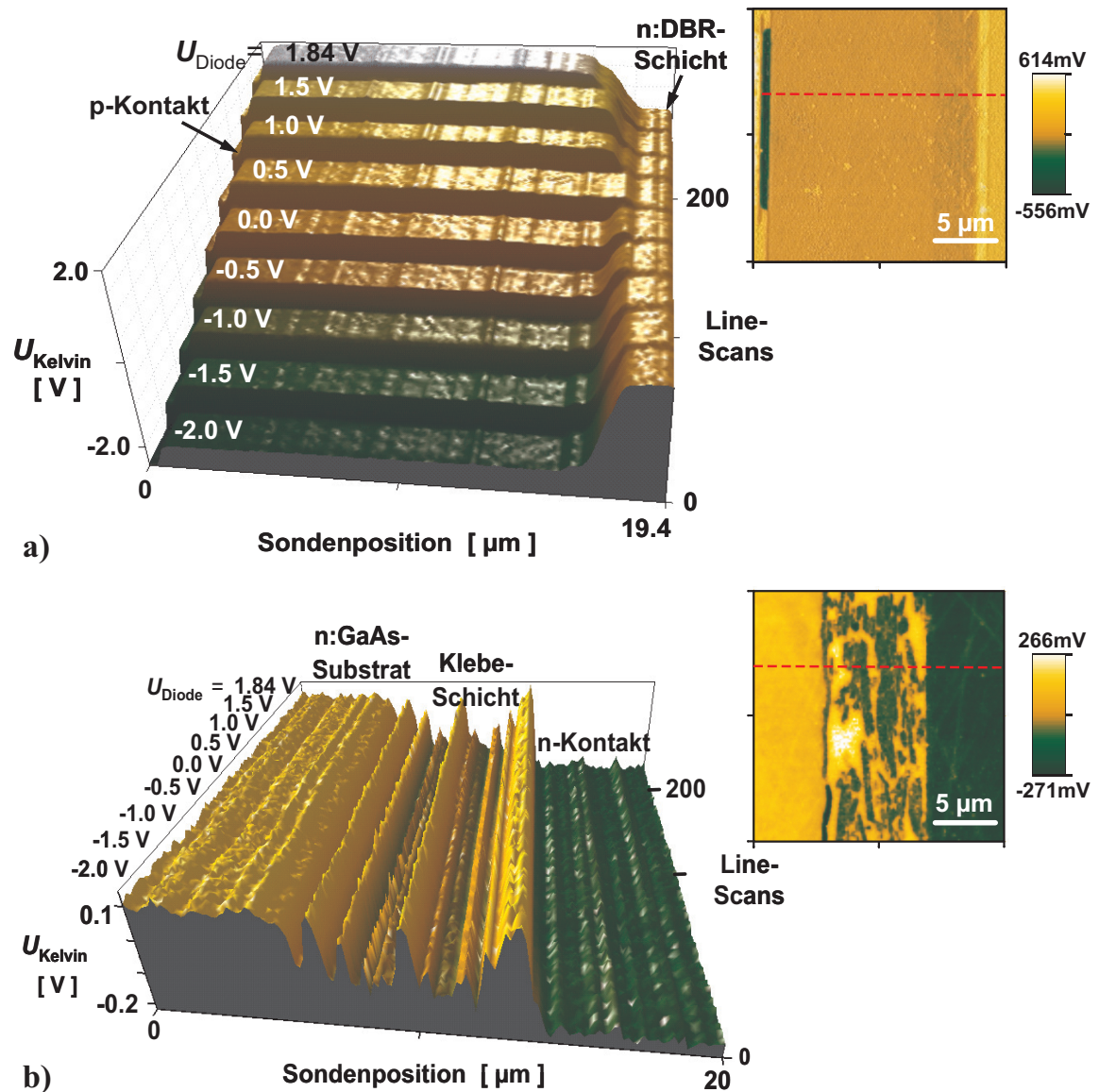


Abbildung 5.10: KPFM-Ergebnis der AlGaInP-LED “LED 1“: a) 3D-Kelvinspannungsbild vom p-Kontakt (linke Seite) bis zum Ende der DBR-Schicht (rechte Seite) bei verschiedenen Diodenspannungen (Bild rechts: 2D-KPFM-Scan im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. $U_{\text{Diode}} = 0\text{ V}$ (dunkelgrün=Kontakt-Pad)). b) 3D-Kelvinspannungsbild im Bereich der n-seitigen Kontaktierung vom n : GaAs-Substrat (linke Seite) bis zum To-18-Gehäuse (rechte Seite) bei verschiedenen Diodenspannungen. (Bild rechts: 2D-KPFM-Scan bei $U_{\text{Diode}} = 0\text{ V}$).

spezifische Austrittsarbeit besitzt. Der Potenzialkontrast dieses Kontakt-Pads ist auch im 2D-Kelvin-Spannungsbild in Abb. 5.10a)(oben rechts) als dunkelgrüner Streifen zu sehen, womit sie eindeutig als Kontaktelektrode identifiziert werden konnte. Des Weiteren sind im Kelvinspannungsbild einige Wellen (lokale Potenzialveränderungen) zu erkennen, die wohl auf Oberflächenverunreinigungen oder auf Kratzer vom Polierprozess zurückzuführen sind. Abbildung 5.10b) zeigt in einer 3D-Darstellung die gemessene Kelvinspannung im Bereich des TO-18-Gehäuses, an das die LED angeklebt wurde. Die Diodenspannung wurde hier ebenfalls schrittweise von -2.0V über 0V bis 1.84V nach jeweils 20 Linien erhöht. Aus diesem Bild ist klar erkennbar, dass die Kelvinspannung U_{Kelvin} erwartungsgemäß keine von U_{Diode} abhängige Variation zeigt und praktisch nur noch die materialspezifische CPD zwischen dem Probenmaterial und dem Spitzenmaterial widerspiegelt. Die großen Schwankungen in der Mitte von U_{Kelvin} sind auf unterschiedliche Potenziale des Klebermaterials zurückzuführen. Dieses Klebermaterial weist eine deutlich inhomogene Potenzialverteilung auf, wie es auch klar im mittleren Streifen des 2D-Kelvin-Spannungsbildes in Abb. 5.10b) (oben rechts) zu sehen ist.

Um später mittels der Subtraktionmethode (s.a. Kap. 2.3.3) aus den gemessenen Kelvinspannungen den realen Spannungsabfall quer zu den HS-Schichten herleiten zu können, wurde zunächst für jede angelegte Diodenspannung U_{Diode} die Kelvinspannung über 20 Line-Scans gemittelt. Die Ergebnisse zu den Abbildungen 5.10a) und 5.10b) sind in Abb. 5.11 dargestellt. Bei einem vorgespannten HL wird, wie schon in Kap. 2.3.3 erläutert, die Überlagerung der örtlichen U_{CPD} zwischen dem Spitzenmaterial und dem Probenmaterial und der Diodenspannung $U_{Diode}(x)$ gemessen, während beim nicht-vorgespannten HL nur die materialspezifische CPD an der HL-Oberfläche wiedergegeben wird. Aus dieser kann theoretisch die im thermodynamischen Gleichgewicht (nicht-vorgespannter Zustand der Diode) zwischen einem p-i-n-Übergang vorherrschende Potenzialdifferenz, die sogenannte Diffusionsspannung, in eV abgelesen werden. Die hier gemessene Potenzialdifferenz lag bei 0,14eV. Wie bereits in Kap. 2.2.2.2 erwähnt, kann aufgrund der physikalischen Natur der HL-Oberfläche nicht die volle Potentialdifferenz eines p-i-n-Übergangs von einem Volumen-HL wiedergegeben werden. Nach der Theorie für pn-Übergänge erwartet

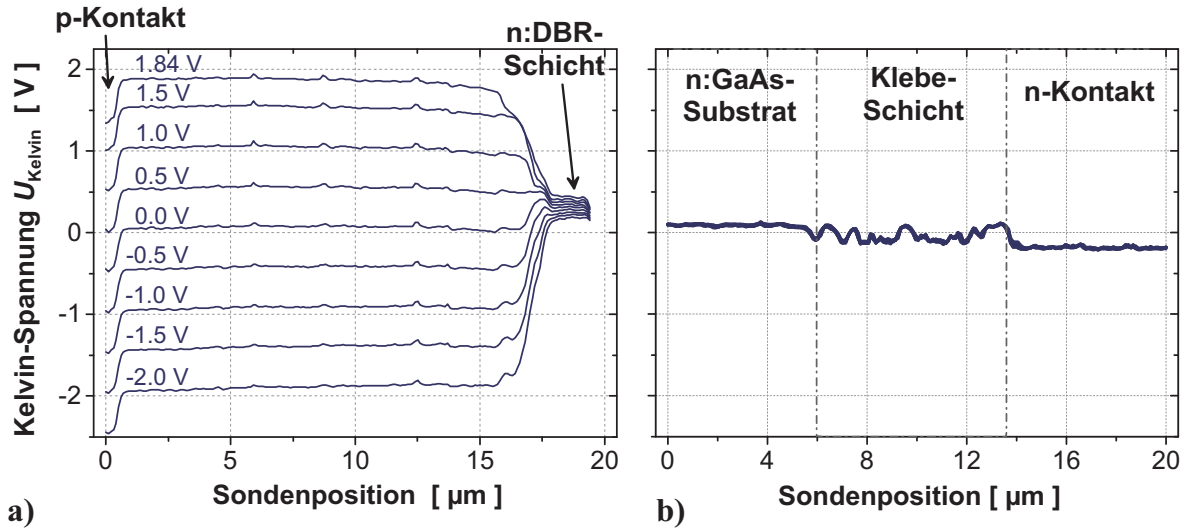


Abbildung 5.11: Auswertung der 3D-Kelvinbilder: a) Kelvinspannungsprofil von Abb. 5.10a) gemittelt über 20 Line-Scans. b) Kelvinspannungsprofil von 5.10b) gemittelt über 20 Line-Scans.

man eine Potenzialdifferenz, die in etwa der Differenz des p- und n-seitigen Fermi-niveaus im Zustand vor der elektrischer Kontaktierung der p- und p-HL zueinander entspricht. Für die hier untersuchte AlGaInP-LED mit einer direkten Bandlücke von $E_{\text{gap}}^{\Gamma} = 2.13 \text{ eV}$ müsste man eine Potenzialdifferenz des p-i-n-Übergangs von etwa 2.1 eV erwarten, wenn eine nicht-entartete Dotierung des HLs vorausgesetzt wird. Für die Abweichung sind im Wesentlichen Oberflächenzustände aufgrund von angelagerten Schichten, wie Wasserfilmen oder die Bildung von Oxid- oder Hydroxid-Schichten verantwortlich zu machen [75, 21]. Daneben könnte auch der Photoeffekt, hervorgerufen durch externe Lichtquellen, wie z.B. Laserlicht oder Umgebungsbeleuchtung, durch die Verschiebung der Ladungsträger an der Oberfläche infolge optischer Anregung, einen Beitrag zur Variation von U_{CPD} geleistet haben [135, 136].

Aus den Kelvin-Spannungskurven in Abb. 5.11a) ist klar zu ersehen, dass der Hauptspannungsabfall im Positionsbereich zwischen 16.5 μm und 18.0 μm für fast alle Diodenspannungen von $U_{\text{Diode}} = -2 \text{ V}$ bis $U_{\text{Diode}} = 1.5 \text{ V}$ konzentriert ist. Bei der 1.84 V-Kurve ist

zusätzlich noch im Positionsbereich zwischen $15.5\ \mu\text{m}$ und $16.5\ \mu\text{m}$ ein weiterer Spannungsabfall zu beobachten. Auf diesen wird weiter unten näher eingegangen.

Nach Anwendung der Subtraktionsmethode, bei dem der Datensatz der nicht-vorgespannten LED (0.0V-Kurve) von dem der vorgespannten LED für jede Diodenspannung U_{Diode} abgezogen wird, erhält man die in Abb. 5.12 dargestellten Kurvenverläufe des Spannungsabfalls quer zu den HS-Schichten der *AlGaInP*-LED. Über weite Bereiche sind in Abb. 5.12a) sowohl im Bereich des p : GaP-Fensters als auch im Bereich der n : DBR-Schicht sehr geringe Spannungsabfälle für alle Diodenspannungen zu erkennen. Sie weisen einen Ohm'schen Charakter auf, was als ein Indiz für eine hohe Leitfähigkeit beider Materialien zu werten ist. Die Spannung fällt im Wesentlichen, wie es bereits oben bei den Kurvenverläufe der Kelvinspannungen in Abb. 5.11a) zu erkennen war, im Positionsbereich zwischen $16.5\ \mu\text{m}$ und $18.0\ \mu\text{m}$ ab. Ebenfalls wiederzufinden ist der in Abb. 5.11a) im Positionsbereich zwischen $15.5\ \mu\text{m}$ und $16.5\ \mu\text{m}$ zu beobachtende zusätzlich Spannungsabfall. Am Ende der n : DBR-Schicht (Position $19.4\ \mu\text{m}$) in Abb. 5.12a) sind noch die Abfälle der verbliebenen

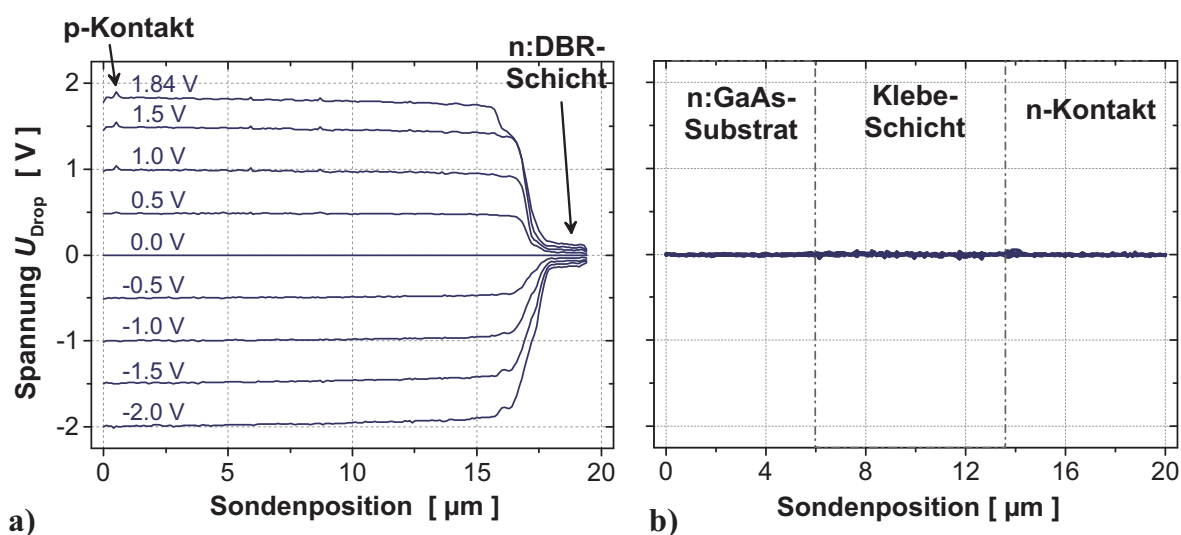


Abbildung 5.12: Nach Anwendung der Subtraktionsmethode: a) Spannungsabfallprofil vom p-Kontakt bis zur n : DBR/n : GaAs-Übergangsschicht. b) Spannungsabfallprofil im Bereich des n-Kontakts.

Spannung zu beobachten. Aus Abb. 5.12b) ist zu entnehmen, dass am n-Kontakt praktisch kein weiterer Spannungsabfall mehr zu beobachten ist. D.h. die verbliebene Spannung fällt über das GaAs-Substrat ab. Zieht man in den Abb. 5.12a) und 5.12a) jeweils die Spannungen ganz rechts von denjenigen ganz links ab, so erhält man die Spannung U_{Drop} , die jeweils über dem entsprechenden Bereich abfällt

In Abb. 5.13a) sind die gemessenen U_{Drop} von den Positionen zwischen $0.0\ \mu\text{m}$ und $19.4\ \mu\text{m}$ (Quadrate) und zwischen $19.4\ \mu\text{m}$ in Abb. 5.12a) und $5.0\ \mu\text{m}$ in Abb. 5.12b) (Sterne) über die angelegte Diodenspannung U_{Diode} aufgetragen. Aus der letztgenannten Kurve ist ersichtlich, dass die übrig gebliebene Spannung abhängig von der Diodenspannung über dem n : GaAs-Substrat mit weniger als 50mV im Vorwärtsbetrieb und weniger als 80mV im Sperrbetrieb abfällt. Damit fällt der größte Teil der Diodenspannung erwartungsgemäß im Bereich zwischen dem p-Kontakt und der n : DBR/n : GaAs-Grenzschicht ab. Addiert man die Spannungsabfälle beider Kurve für jede Diodenspannung U_{Diode} , so gibt die Summe die angelegte Diodenspannung wieder und beweist die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der angewandten Messmethode.

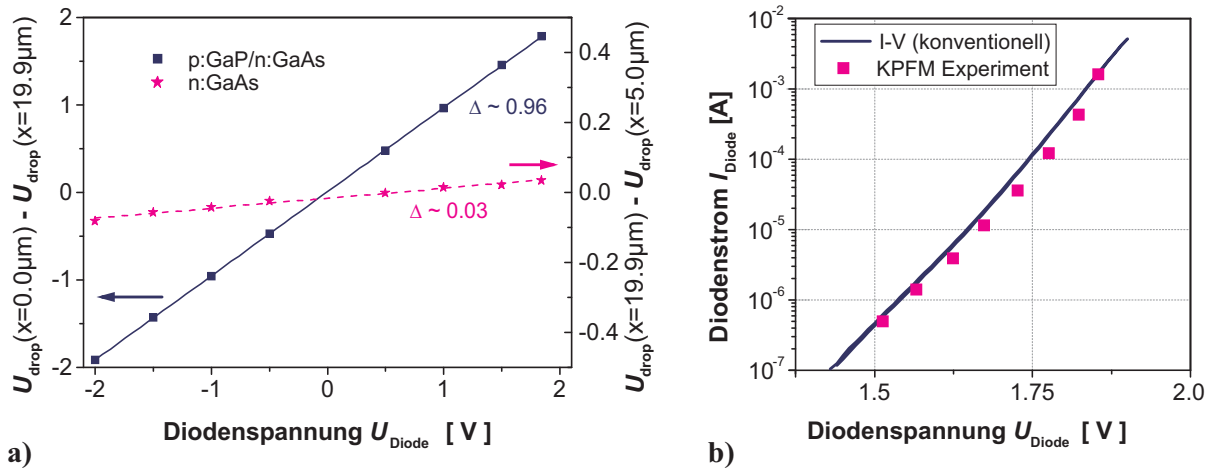


Abbildung 5.13: Verifikation der Diodenspannung: a) Auftragung von U_{Drop} über die angelegte Diodenspannung U_{Diode} [137]. b) Vergleich der I-U-Charakteristik zwischen konventioneller Messung und KPFM-Experiment in halblogarithmischer Auftragung [138].

In einem weiteren Experiment mit einer anderen AlGaInP-LED derselben Charge wurden die Strom-Spannungs (I-U)-Kurven von einer konventionellen (I-U)-Messmethode mit der I-U-Kurve aus der KPFM-Messung miteinander verglichen. Mit dem KPFM wurden Spannungsabfälle für die Diodenspannungen zwischen $U_{\text{Diode}} = 1.5\text{V}$ und $U_{\text{Diode}} = 1.85\text{V}$ in 0.05V -Schritten gemessen und parallel dazu wurde mit einem Pico-Ampèremeter die jeweils zu den eingestellten Diodenspannungen zugehörigen Ströme aufgezeichnet. Die konventionelle Messung an der LED wurde an einem Strom-Spannungsanalysator durchgeführt. Ein entsprechendes Ergebnis in halb-logarithmischer Auftragung zu diesem Experiment ist in Abb. 5.13b) zu sehen. Dabei entsprechen die Quadrate der (I-U)-Messung mit dem KPFM und die durchgezogene Kurve der konventionellen Messmethode. Der Vergleich mit der konventionell aufgenommenen I-V-Kurve (durchgezogene-Linie) zeigt eine gute Übereinstimmung und demonstriert ebenfalls die hohe Leistungsfähigkeit und Reproduzierbarkeit der angewandten Messmethode. Damit wurde die gesamte an die AlGaInP-LED angelegte externe Diodenspannung reproduziert.

Um herauszufinden an welcher Schicht der Hauptteil der Spannung abfällt, wurde der Bereich in der Umgebung des Hauptspannungsabfalls detaillierter untersucht. Das Resultat ist in Abb. 5.14a) zu sehen. Es gibt die örtlichen Verläufe der Spannungsabfälle $U_{\text{Drop}}(x)$ quer zu der HS-Schichtfolge der AlGaInP-LED im Vorwärtsbetrieb für Diodenspannungen von $U_{\text{Diode}} = 0.0\text{V}$ bis $U_{\text{Diode}} = 1.86\text{V}$ wieder. Für eine bessere Zuordnung wurde noch zusätzlich die Schichtstruktur der AlGaInP-LED eingetragen. Die Ausrichtung der Schichtstruktur orientiert sich an der n : DBR-Schicht. Aufgrund ihres hohen Aluminiumgehalts hat sich auf der Oberfläche eine Oxidschicht ausgebildet, welche bei der Topographieaufnahme eindeutig identifiziert werden konnte.

Aus diesem Ergebnis ist deutlich erkennbar, dass der größte Teil von U_{Diode} im Bereich der aktiven Schicht (MQW-Schicht) abfällt, erreicht wird ein Maximum von ca. 1.3V für $U_{\text{Diode}} = 1.5\text{V}$. Ebenfalls ersichtlich ist der zuvor beobachtete zusätzliche Spannungsabfall (s. Abb. 5.12a), Position $16\mu\text{m}$) im Bereich der *GaP/AlInP*-Grenzschicht. Dieser parasitäre Spannungsabfall, welcher die Leuchteffizienz der *AlGaInP*-LED mindert, entwickelt sich mit steigender Diodenspannung oberhalb von $U_{\text{Diode}} = 1.6\text{V}$, wie es das eingezeichnete

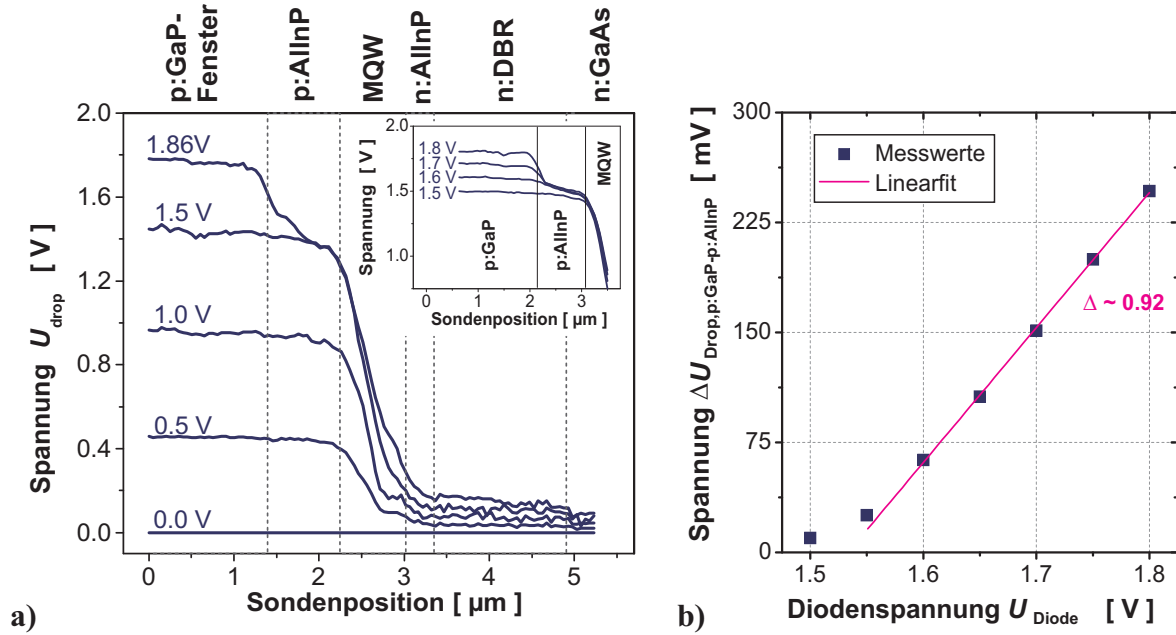


Abbildung 5.14: Spannungsabfälle quer den HS-Schichten: a) Örtlicher Verlauf von U_{Drop} in der Umgebung der MQW-Schicht für verschiedene Diodenspannungen im Vorwärtsbetrieb. Bild oben rechts: Ausschnitt des lokalen Spannungsabfalls im Bereich der Grenzschicht zwischen der p:AlInP-Einschlussschicht und dem p:GaP-Fenster. b) Auftragung der Spannungsdifferenz $\Delta U_{\text{Drop,p:GaP-p:AlInP}}$ zwischen der GaP-Fenster-Schicht und der p:Einschlussschicht über U_{Diode} für Diodenspannungen von 1.5V bis 1.8V

Zusatzbild in Abb. 5.14a) zeigt. Auffällig dabei ist, dass der gemessene Spannungsabfall in der MQW-Schicht zunächst linear bis zu $U_{\text{Diode}} = 1.6\text{ V}$ mit U_{Diode} ansteigt und für größere U_{Diode} praktisch bei 1.3V konstant bleibt. Oberhalb der Diodenspannung $U_{\text{Diode}} = 1.6\text{ V}$ ändert sich der parasitäre Spannungsabfall, wie es Abb. 5.14b) zeigt, annähernd proportional mit der Diodenspannung (Steigung $\Delta \sim 0.92$). Diese Ergebnisse im Zusatzbild von Abb. 5.14a) und Abb. 5.14b) stammen von einem weiteren Experiment mit einer anderen AlGaInP-LED derselben Charge.

Für AlGaInP-LEDs dieser Art erwartet man, dass für Diodenspannungen kleiner als die Bandlücke die volle Diodenspannung an der aktiven Schicht abfällt, so wie es im obigen Experiment bis zu einer Diodenspannung von $U_{\text{Diode}} = 1.5\text{ V}$ auch der Fall ist. Für größere

Diodenspannungen kann in der aktiven Schicht, aufgrund der Angleichung der Leitungsbänder des p- und n-HLs, höchstens eine Spannung in Höhe der Bandlücke abfallen. Darüber hinaus treten Spannungsabfälle meist an den Metall-HL-Übergangsstellen auf. Sollte der gemessene Wert von 1.3V bis zu einer Betriebsspannung von $> 2\text{ V}$ anhalten, dann entspricht der gemessene Wert 60% der Betriebsspannung. Damit scheint bei großen Spannungen der parasitäre Spannungsabfall in der p : AlInP/p : GaP-Schicht offensichtlich im Vergleich zu den übrigen Schichten außerhalb der aktiven Schicht den Großteil der Spannungsverluste auszumachen. Mittels eines Simulationsmodells wird im nachfolgenden Kapitel die Ursache des parasitären Spannungsabfalls näher untersucht.

5.4.2 Simulationsrechnungen zum lokalen Spannungsabfall

Unter Betriebsbedingungen ist ein zusätzlicher Spannungsabfall außerhalb der aktiven Schicht ein kritischer Parameter für die Effizienz der LED. Zur Klärung, warum in der $p : \text{AlInP} / p : \text{GaP}$ -Grenzschicht große parasitäre Spannungsverluste auftreten, wurden Simulationen mit dem Simulationsprogramm SimWindows [139] durchgeführt. SimWindows ist ein Simulationsprogramm, das die Halbleitergleichungen (Poisson- und Stromkontinuitätsgleichungen) unter Berücksichtigung diverser Randbedingungen in einer Dimension löst. Für die Simulation wurde eine vollständige AlGaInP-LED mit demselben Schichtaufbau und demselben Material wie die in Kap. 5.4.1 untersuchte LED nachgebildet. Für die Simulation relevante Materialparameter, wie Elektronenaffinität χ , Bandlücke E_{gap} , Energielagen der Dotierstoffe W_D, W_A , Komposition x , effektive Massen der Elektronen m_e^* und Löcher m_h^* , etc. sind aus der Literatur [108, 140, 141] entnommen worden. Die entsprechende Tabelle mit den Materialparametern ist im Anhang A.7 aufgeführt.

Die Lösung der Poisson'schen Gleichung für verschiedene Diodenspannungen U_{Diode} liefert jeweils den zugehörigen Potenzialverlauf $\varphi(U_{\text{Diode}}, x)$. Der in Abbildung 5.15a) dargestellte örtliche Spannungsverlauf ergibt sich aus der Differenz der Lösung von $\varphi(U_{\text{Diode}} > 0, x)$ und $\varphi(U_{\text{Diode}} = 0, x)$. Simuliert wurden die Spannungsabfälle für die Diodenspannungen von $U_{\text{Diode}} = 0 \text{ V}$ bis $U_{\text{Diode}} = 1.9 \text{ V}$. Wie aus dem Diagramm zu entnehmen ist, tritt auch bei der Simulation in der Grenzschicht zwischen dem GaP-Fenster und der AlInP-Einschlussschicht oberhalb von $U_{\text{Diode}} = 1.5 \text{ V}$ ein parasitärer Spannungsabfall auf, analog wie im Experiment beobachtet. Das Simulationsergebnis zeigt somit gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Im Gegensatz zum Experiment ist bei diesem Simulationsergebnis ein weiterer Anstieg des Spannungsabfalls in der aktiven Schicht oberhalb von $U_{\text{Diode}} = 1.5 \text{ V}$ bei weiter zunehmender Diodenspannung U_{Diode} zu beobachten. Dadurch steigt die Spannungsdifferenz $\Delta U_{p:\text{GaP}-p:\text{AlInP}}$, wie aus Abb. 5.15b) zu entnehmen ist, nicht mehr proportional mit dem Faktor $\Delta \sim 1$, sondern dem Faktor $\Delta \sim 0.49$ an.

Für eine genauere Analyse dieses Phänomens wurde die Änderung der elektronischen Bandstruktur der LED bei verschiedenen Diodenspannungen eingehender untersucht. In Abb.

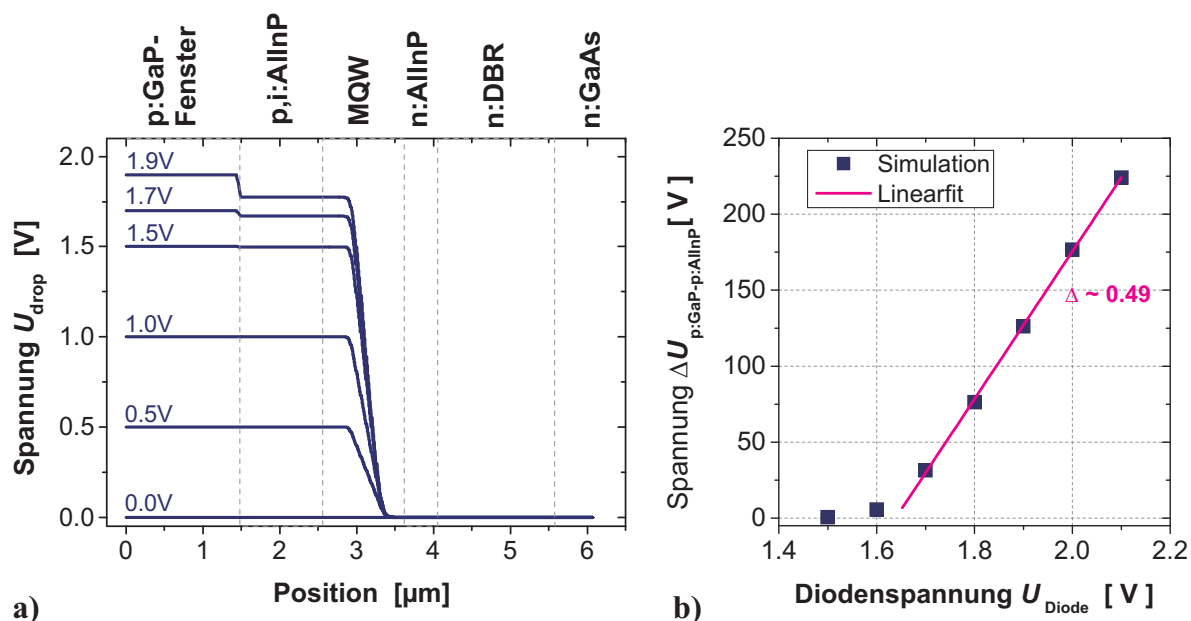


Abbildung 5.15: Simulation einer InAlGaP-LED: a) Spannungsabfall quer zu den HS-Schichten für verschiedene Diodenspannungen im Vorwärtsbetrieb in der Umgebung der aktiven Schicht aufgetragen über der Sondenposition. b) Simulierte Spannungsdifferenz zwischen der p:GaP- und der p u. i:AlInP-Schicht

5.16 ist ein Ausschnitt der Bandstruktur zu sehen, der die vollständige AlGaInP-LED wiedergibt. Die Bandstruktur der einzelnen Schichten, wenn diese nicht miteinander im elektrischen Kontakt sind, ist in Abb. 5.16a) dargestellt. Eingetragen sind hier die elektronischen Energiezustände für das Leitungsband E_C , für das Valenzband E_V und für die Fermi-Energie E_F der einzelnen Schichten.

Gegenüber den übrigen Schichten besitzt das GaP aufgrund seiner großen Elektronenaffinität an der X-Kante ($\chi_{\text{GaP}}^X = 4.31 \text{ eV}$) viel tiefere Energielagen für E_C und E_V . Obwohl die Bandlücke von GaP mit $E_{\text{gap,GaP}}^X = 2.27 \text{ eV}$ mit der von AlInP mit $E_{\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}}^X = 2.26 \text{ eV}$ vergleichbar ist, bewirkt dieser große Unterschied der Energielagen zwischen der GaP- und der AlInP-Schicht im neuen thermodynamischen Gleichgewicht eine große Banddiskontinuität, sobald sie miteinander in elektrischen Kontakt getreten sind. Wie die Simulation der Bandstruktur in Abb. 5.16b) sind (0.0 V-Kurve) zeigt, weist sowohl das Leitungsband E_C

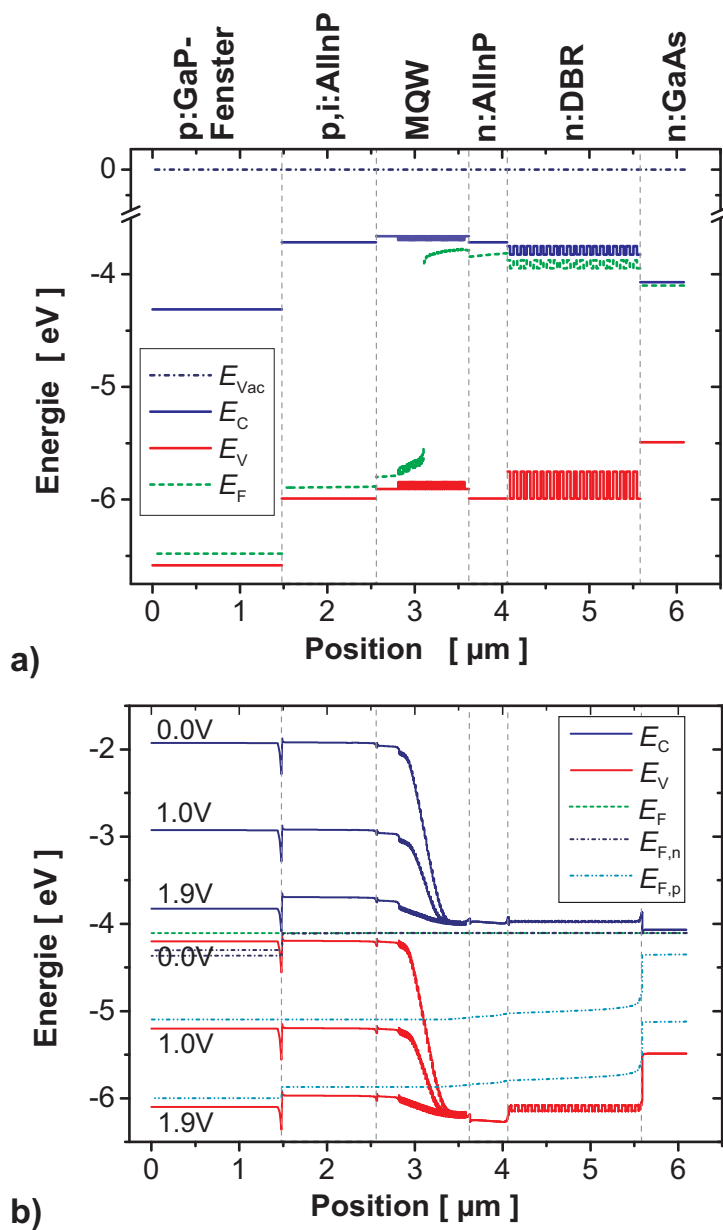


Abbildung 5.16: Elektronisches Bändermodell einer AlGaInP-LED:
a) Bandstruktur, wenn die einzelnen Schichten nicht im Kontakt zu-
einander sind b) Örtlicher Verlauf der Bandstruktur bei verschiedenen
Diodenspannungen im Vorwärtsbetrieb in der Umgebung der aktiven
Schicht.

als auch das Valenzband E_V in der p : GaP/p : AlInP-Übergangsschicht eine Banddiskontinuität auf. Dabei sind die Energiebänder der p : GaP-Schicht stark nach unten gekrümmt und die der p : AlInP-Schicht leicht nach oben gebogen.

Wird zwischen dem p-Kontakt und dem n-Kontakt eine Diodenspannung angelegt, wobei sich das Null-Potenzial am n-Kontakt befindet, wird das p-seitige Band nach unten gezogen. Das Fermi-Niveau spaltet sich in Quasi-Fermi-Niveaus auf, die im Nicht-Gleichgewicht die Bandbesetzung mit Löchern und Elektronen unabhängig voneinander regeln. In Abb. 5.16b) sind die Energiebandstrukturen bei $U_{\text{Diode}} = 1.0 \text{ V}$ und $U_{\text{Diode}} = 1.9 \text{ V}$ eingetragen. Als erster Anhaltspunkt fällt in diesem Bild in der Grenzschicht zwischen dem p : GaP-Fenster und der p : AlInP-Schicht ein Sprung im Quasi-Fermi-Niveau $E_{F,p}$ auf. Um diese Differenz haben sich auch die Energiebänder des p : GaP-Fensters relativ zu den Energiebändern der p : AlInP-Einschlussschicht verschoben. Diese Verschiebung um $\Delta E_{F,p}$ entspricht genau der Differenz des Spannungsabfall $\Delta U_{p:\text{GaP}-p:\text{AlInP}}$ in Abb. 5.15b). Der bei dieser Simulation beobachtete Sprung im Fermi-Niveau entwickelt sich erst oberhalb einer Diodenspannung von $U_{\text{Diode}} = 1.5 \text{ V}$.

Trägt man die Differenz der Fermi-Energie $\Delta E_{F,p}$ über die Diodenspannung U_{Diode} auf, so ergibt sich der in Abb. 5.17 dargestellte Kurvenverlauf. Dieser Kurvenverlauf ist mit der in Abb. 5.15b) dargestellten Kurve für $\Delta U_{p:\text{GaP}-p:\text{AlInP}}$ identisch. Damit ist der Sprung der Fermi-Energie identisch mit dem beobachteten zusätzlichen Spannungsabfall in dieser Grenzschicht zwischen dem p : GaP-Fenster und der p : AlInP-Einschlussschicht.

Ursächlich für diesen parasitären Spannungsabfall ist die durch die große Banddiskontinuität hervorgerufene Raumladung. Diese Raumladung entsteht, indem das Akzeptor-Niveau der p : GaP-Schicht, welches sich knapp über dem Fermi-Niveau befindet, zur p : GaP-Grenzschicht hin unter dem Fermi-Niveau E_F liegt. Diejenigen Akzeptoren, die unter das Fermi-Niveau gezogen wurden, können ein Elektron vom Valenzband aufnehmen und sind damit negativ geladen. In der AlInP-Schicht hingegen liegt eine Anreicherung der Löcher vor, womit ein schmaler Bereich der Grenzschicht positiv geladen ist. Das in dieser Raumladung herrschende Feld ist dem äußeren angelegten Feld entgegengerichtet und wirkt auf die frei beweglichen Löcher wie eine Barriere. Oberhalb von 1.5V spaltet sich das Quasi-

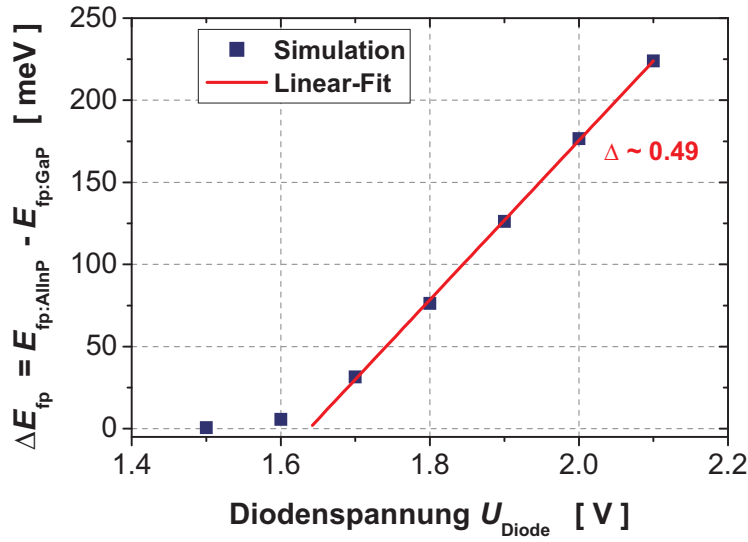


Abbildung 5.17: Änderung der Energie-Differenz der p:Quasi-Fermi-Energie in Abhängigkeit der Diodespannung U_{Diode} an der Grenzschicht zwischen der p:AlInP-Einschlussschicht und der p:GaP-Fensterschicht.

Ferminiveau $E_{\text{F,p}}$ auf und die Barriere wird durch die entsprechende Verschiebung der Energiebänder der AlInP- und der GaP-Schicht abgebaut. Damit entspricht diese zusätzliche Spannung derjenigen Energie in eV, die aufgewendet werden muss, um diese Barriere abzubauen. Die quantitative Diskrepanz der Spannungsdifferenzen $U_{\text{drop,p:GaP-p:AlInP}}$ zwischen dem Experiment und der Simulation ist allerdings noch unklar.

Zusammenfassend konnte mittels der Simulation die Ursache des parasitären Spannungsabfalls geklärt werden, der im Experiment in Kap. 5.4.1 beobachtet wurde. Damit wurde gezeigt, dass mittels der oben demonstrierten Messmethode den LED-Entwicklern ein leistungsfähiges Messsystem zur Verfügung steht, mit dem sie gezielt das Schichtdesign der LED bzw. auch der Laserdioden optimieren können.

Diese Messmethode kann auch zum Studium von Alterungsphänomenen der LEDs eingesetzt werden, wie im Folgendem gezeigt wird.

5.4.3 Messung bei konstantem Diodenstrom

Die Spannungsabfallanalyse an LEDs bei Einspeisung eines konstanten Diodenstromes soll Aufschluss über eventuelle parasitäre Spannungsabfälle bei einer gealterten LED im Vergleich zu einer nicht-gealterten LED liefern. Es werden im folgenden die Resultate zweier LEDs “LED 2“ und “LED 3“ präsentiert, wobei “LED 3“ mit einem Strom von $I_{\text{Stress}} = 80 \text{ mA}$ für 10 Stunden gestresst wurde. Zwischen der “LED 2“ und der “LED 3“ wurden in der I-U-Charakteristik oberhalb einer Schwellenspannung von $U_{\text{Diode}} = 1.65 \text{ V}$ voneinander abweichende I-U-Kennlinien festgestellt. Wie es aus der I-U-Kennlinie in Abb. 5.18 zu entnehmen ist, benötigt die AlGaInP-LED “LED 3“ für den gleichen Strom eine größere Betriebsspannung als die AlGaInP-LED “LED 2“.

Um herauszufinden an welcher Schicht die erhöhten Spannungsverluste auftreten, wurden beide LEDs für die eingestellten Diodenströme $I_{\text{Diode}} = 0.0 \text{ mA}$, 0.1 mA und 1.0 mA mit dem KPFM untersucht. Aus den aufgezeichneten Kelvinspannungen wurden mittels der Subtraktionsmethode die Spannungsabfälle quer zu den HS-Schichten ermittelt. Dabei

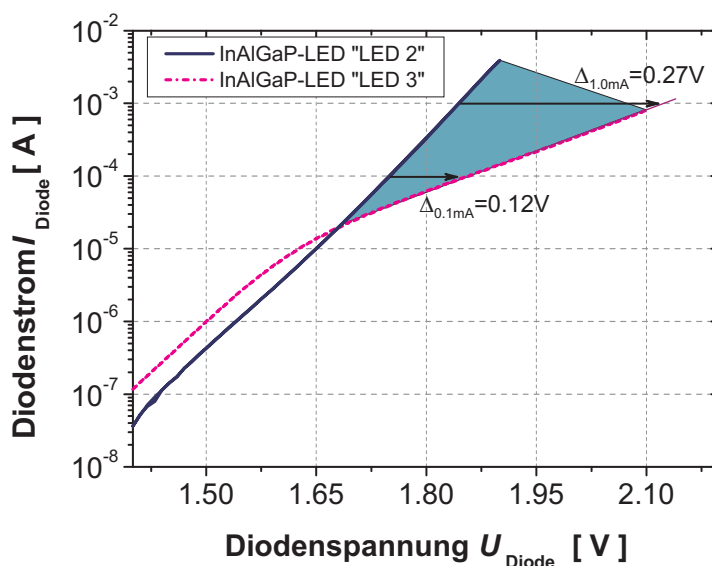


Abbildung 5.18: I-U-Charakteristik der AlGaInP-LED “LED 2“ (Solid Kurve) und der AlGaInP-LED “LED 3“ (— · — · — Kurve)

entspricht die gemessene Kelvinspannung für $I_{\text{Diode}} = 0\text{mA}$ der lokalen CPD zwischen dem Spitzen- und dem Probenmaterial, während die Kelvinspannungen für die übrigen Ströme aus den CPD und der für den eingestellten Strom notwendigen Spannungen zusammengesetzt sind. Das Resultat der beiden LEDs ist in Abb. 5.19 zu sehen.

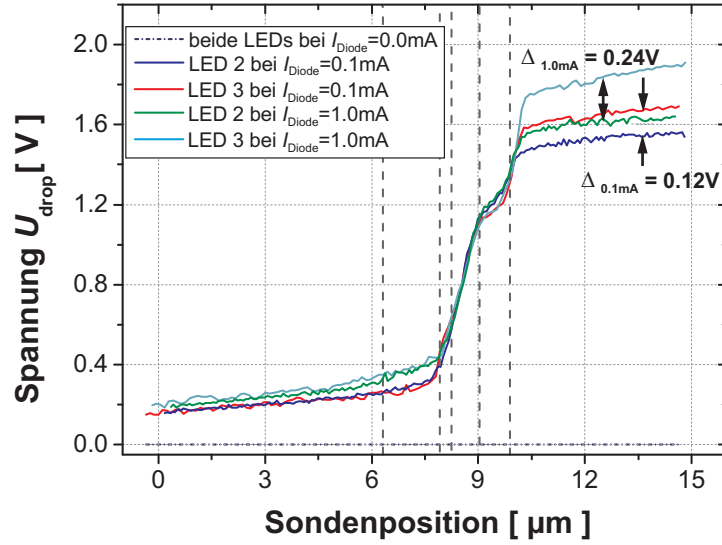


Abbildung 5.19: *KPFM-Experiment bei konstanten Diodenströmen 0.1mA und 1.0mA: Vergleich der Spannungsabfälle zwischen der AlGaInP-LED “LED 2“ und der AlGaInP-LED “LED 3“.*

Beim Vergleich der Kurven sind deutliche Unterschiede zwischen den beiden LEDs “LED 2“ und “LED 3“ zu erkennen. Die erhöhten Spannungswerte für die Ströme $I_{\text{Diode}} = 0.1\text{mA}$ und $I_{\text{Diode}} = 1.0\text{mA}$ von der LED “LED 3“ sind in diesem Ergebnis deutlich zu sehen. Während der Spannungsabfall im Bereich der aktiven Schicht für beide LEDs näherungsweise gleich ist, tritt der erhöhte Spannungsabfall bei der “LED 3“ in der Grenzschicht zwischen dem p : GaP-Fenster und der AlInP-Einschlussschicht auf. Die gemessenen Spannungsdifferenzen zwischen der “LED 2“ und der “LED 3“ lagen bei 0.12V für den Strom $I_{\text{Diode}} = 0.1\text{mA}$ und bei 0.24V für den Strom $I_{\text{Diode}} = 1.0\text{mA}$. Sie zeigen somit gute Übereinstimmung mit den in Abb. 5.18 durch die Pfeile gekennzeichneten Spannungsdifferenzen.

Zusammenfassend konnte somit gezeigt werden, dass die Spannungsabfallanalyse mittels der KPFM bei Verwendung einer Konstantstromquelle durch den Vergleich einer ungealterten LED und einer gealterten LED direkt auf Bereiche geschlossen werden kann, die nach der Alterung einen erhöhten Spannungsabfall aufweisen. Damit bietet sich für die LED-Entwickler eine weitere messtechnische Möglichkeit an, das LED-Schichtdesign bzgl. Materialauswahl so zu konzipieren, um zukünftig den Alterungsprozess von Hochleistungs-LEDs zu verringern.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe der Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) und der Conductive Probe-Atomic Force Microscopy (CP-AFM) neuartige und innovative elektronische und optoelektronische Bauelemente zu untersuchen und elektrisch zu charakterisieren. Die war einerseits die elektrische Charakterisierung von einzelnen Nanoparticle Coated Microcrystals (NCC) und andererseits die Spannungsabfallanalyse quer zu den Heterostruktur (HS)-Schichten einer superhellen LED basierend auf dem $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ -Materialsystem (kurz AlGaInP).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein am Lehrstuhl “Werkstoffe der Elektrotechnik“ vorhandenes kommerzielles Rasterkraftmikroskop (RKM) zu einem KPFM und zu einem CP-AFM erweitert.

Für das KPFM wurde anstelle eines bisher in der Literatur verwendeten einfachen PI-Reglers ein entkoppelter PI-Regler entwickelt und realisiert. Mit diesem Kelvin-Reglersystem wurde eine um den Faktor 5 bessere Zeitauflösung mit weniger als 2ms erzielt als bei einem vergleichbaren RKM-System [92]. Die für dieses System erzielbare Spannungsauflösung liegt bei ca. 2.5mV und hängt maßgeblich von der Qualität der verwendeten Messspitze und von der Wahl der Modulationsamplitude U_{Mod} ab. Für das CP-AFM wurde eine externe Nicht-Kontaktregelung aufgebaut, mit der im *Feedback*-Zustand vom Nicht-Kontakt-Betrieb in den Kontakt-Betrieb zur Aufzeichnung lokaler Strom-Spannungs (I-U)-Kurven

umgeschaltet werden kann und umgekehrt. Dieses System eignet sich somit als Nanoprober für hoch-empfindliche Proben. Die minimale Stromauflösung des CP-AFM-System liegt bei weniger als 5pA.

Die Arbeiten an den NCCs waren in ein EU-Projekt eingebettet mit dem Hauptziel, die Eignung der NCCs als zukünftige Bausteine der *Bottom-Up*-Technologie als kostengünstigere Alternative zur *Top-Down*-Technik für die Nanoelektronik zu prüfen.

KPFM-Untersuchungen an einzelnen reinen K_2SO_4 -Mikrokristallen und an K_2SO_4 -NCCs weisen unterschiedliche Oberflächenpotenzialverteilungen auf. Es wurde festgestellt, dass sowohl der reine K_2SO_4 -Mikrokristall und der ungetemperte K_2SO_4 -NCC eine nahezu homogene Potenzialverteilung aufweisen. Im Fall des getemperten NCCs ergab die KPFM-Messung auf der NCC-Oberfläche eine inhomogene Potenzialverteilung. Insbesondere an den Kanten des Mikrokristalls wurden ausgeprägte Strukturen mit erhöhter Kelvin-Spannung gemessen, die auf eine mögliche Veränderung der NCC-Struktur am Mikrokristallrand hindeuten. Gegenüber dem ungetemperten NCC mit $\phi_{\text{surf}}^{\text{NCC}} = 5.058\text{eV} \pm 0.008\text{eV}$) wiesen die getemperten NCCs mit $\phi_{\text{surf}}^{\text{NCC}} = 5.195\text{eV} \pm 0.022\text{eV}$ bzw. $5.201\text{eV} \pm 0.022\text{eV}$ an deren Oberfläche eine um 100meV höhere Austrittsarbeit auf. Diese ermittelten Werte liegen näher am Literaturwert für Gold ($\phi_{\text{surf,Lit}}^{\text{Au}} = 5.26\text{eV}$) und kann als mögliches Indiz für das Verdampfen der Liganden beim Tempern angesehen werden. Die an den Rändern ermittelten Austrittsarbeiten sind mit $4.902\text{eV} \pm 0.037\text{eV}$ bzw. $4.937\text{eV} \pm 0.041\text{eV}$ um ca. 200meV niedriger als auf dem mittleren Bereich der NCC-Oberfläche, d.h. möglicherweise sind an den Mikrokristallrändern kaum noch Nanopartikel vorhanden.

Diese KPFM-Ergebnisse widerspiegeln sich auch bei der Strom-Spannungscharakteristik zwischen dem ungetemperten und dem getemperten NCC. CP-AFM-Experimente zeigen bei beiden NCCs ein nicht-lineares I-U Verhalten, wobei die gemessenen Ströme für den ungetemperten NCC bei einigen nA lagen, während für den getemperten NCC Ströme bis 60pA gemessen wurden. Hierfür waren große elektrische Spannungen (bis $\pm 20\text{V}$) notwendig, was von einer sehr schwachen Leitfähigkeit der NCCs zeugt. Jedoch zeigten diese Leitfähigkeitsexperimente, dass der Stromfluss über den Nanopartikelmantel erfolgte, denn bei reinen K_2SO_4 -Mikrokristallen waren bei Spannungen bis $\pm 20\text{V}$ praktisch keine Strom-

flüsse nachweisbar. Vergleiche der CP-AFM- und der KPFM-Ergebnisse von getemperten NCCs zeugen davon, dass die in den Kelvin-Spannungsbildern beobachteten Veränderungen im Randbereich der NCCs einen möglicherweise entscheidenden Einfluss auf die reduzierte Leitfähigkeit der getemperten NCCs gegenüber den ungetemperten NCCs hatten.

Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt dieser Dissertation war die Spannungsabfallanalyse an AlGaInP-LEDs mittel KPFM.

Die in der Literatur berichtete Schwierigkeit, die an die LED angelegte Diodenspannungen zu reproduzieren, konnte in dieser Arbeit umgangen werden. Durch die Variation der Modulationsspannungsamplitude U_{Mod} bei KPFM-Experimenten unter Betriebsbedingung der LED wurde eine geeignete Einstellung für Modulationsspannung U_{Mod} gefunden, bei der die spannungsinduzierte Änderung der materialspezifischen Kontaktpotenzialdifferenz U_{CPD} an der Oberfläche minimal war. Damit war es möglich, die an die AlGaInP-LED angelegte Diodenspannung U_{Diode} praktisch vollständig zu reproduzieren. Insbesondere wurde nachgewiesen, dass im optimalen Fall praktisch 96% der Diodenspannung im Bereich der AlGaInP-LED abfiel. Zusätzlich wurde bei den in dieser Arbeit untersuchten AlGaInP-LEDs ein zusätzlicher parasitärer Spannungsabfall in der Übergangsschicht zwischen dem p-dotierten GaP-Fenster und der p-dotierten AlInP-Einschlussschicht festgestellt. Mittels Simulationrechnung an einem äquivalenten LED-Modell konnte dieser zusätzliche Spannungsabfall verifiziert werden. Die Ursache ist eine in dieser Grenzschicht ausgebildete sehr schmale Raumladung, hervorgerufen durch große Banddiskontinuitäten der Energiebänder zwischen der GaP-Fensterschicht und der AlInP-Einschlussschicht.

In einem weiteren Experiment wurde die Leistungsfähigkeit der angewandten Messmethode zur Lokalisierung alterungsbedingter parasitärer Spannungsabfälle demonstriert. Damit stellt die Spannungsabfallanalyse mittels der KPFM eine leistungsfähige Messmethode zur Lokalisierung parasitärer Spannungsverluste quer zu den Heterostrukturschichten der LED dar, die für die Effizienzoptimierung der LEDs äußerst wertvoll ist.

Anhang A

A.1 Benutzte physikalische Größen und Abkürzungen

A.1.1 Physikalische Größen

a	Anregungsamplitude des Bimorphs
A_T	Schwingungsamplitude des Cantilevers
ΔA_T	Änderung der Schwingungsamplitude des Cantilevers
A_V	Spannungsinduzierte Cantileverauslenkung
B	Bandbreite des Cantilevers
C	Kapazität zwischen Spitze und Probe (allgemein)
$\partial C / \partial z$	Kapazitätsgradient
C_0	Kapazität zwischen Spitze und Probenoberfläche
C_{Ges}	Gesamtkapazität zwischen Spitze und Probe
C_{SC}	Oberflächenladungskapazität
C_{SS}	Oberflächenzustandkapazität
C_{SSC}	Oberflächenraumladungskapazität
d	Dicke der Kontaminationsschicht
D	Federkonstante
D'	effektive Federkonstante
d_{SSC}	Dicke der Oberflächenraumladung
$d_{\text{SSC,p}}, d_{\text{SSC,n}}$	Breite der Oberflächenraumladung des p- bzw. n-HL

e	Elementarladung
\vec{e}_z	Einheitsvektor in z-Richtung
$E_{C,p}, E_{C,n}$	Leitungsbandenergieniveau des p- bzw. n-HL
E_F	Fermi-Energie
$E_{F,A}, E_{F,B}$	Fermi-Energie für den Werkstoff A bzw. B
$E_{F,p}, E_{F,n}$	Quasifermi-Niveaus der Elektronen bzw. Löcher im Nichtgleichgewicht-zustand
$E_{F,tip}$	Fermi-Niveau des Spitzenmaterials
$\Delta E_{F,p}, \Delta E_{F,n}$	Energiedifferenz beim p- bzw. n-Halbleiter
$E_{gap}^\Gamma, E_{gap}^X, E_{gap}^L$	Energiebandlücke der Γ -, X- bzw. L-Bandkante
$E_{vac,A}, E_{vac,B}$	Vakuumenergieniveau des Materials A bzw. B
$E_{vac,p}, E_{vac,n}$	Vakuumenergieniveau des p- bzw. n-HL
$E_{vac,tip}$	Vakuumenergieniveau der Spitze
$E_{V,p}, E_{V,n}$	Valenzbandenergieniveau des p- bzw. n-HL
\vec{F}	Kraft (vektoriell)
$F(z)$	Störfunktion
$\partial F / \partial z$	Kraftgradient der Störfunktion
\vec{F}_{attr}	Anziehende (attraktive) Nahfeld-Wechselwirkungskraft
\vec{F}_{el}	Elektrostatische Kraft
$\vec{F}_{el,=}$	1. Spektralkomponente der elektrostatischen Kraft
$\vec{F}_{el,\omega}$	1. Spektralkomponente der elektrostatischen Kraft
$\vec{F}_{el,2\omega}$	2. Spektralkomponente der elektrostatischen Kraft
\vec{F}_{Kap}	Kapillarkraft
\vec{F}_{Press}	Auflage- bzw. Anpresskraft des Cantilevers auf die Probe
\vec{F}_{rep}	Abstoßende (repulsive) Nahfeld-Wechselwirkungskraft
\vec{F}_{res}	Resultierende Nahfeld-Wechselwirkungskraft
$\vec{F}_{Rück}$	Rückstellkraft des Cantilevers
\vec{F}_{total}	Gesamtkraft, die an der Cantilererspitze angreift
$\vec{F}_{v.d.W}$	Van der Waals Kraft (attraktive Kraft)

f_{Mod}	elektrische Modulationsfrequenz
f_0	Resonanzfrequenz des Cantilevers
I	gemessener Strom
$I_{\text{min}}^{\text{CP-AFM}}$	minimal messbarer Strom des CP-AFM
I_{Ref}	Strom Referenzmessung Spitze-Goldsubstrat
K_X	Proportionalitätsfaktor des Messsignals X (enthält alle Proportionalitätsfaktoren vom Detektor angefangen bis zum Lock-InVerstärker)
$k_{\text{rep}}, k_{\text{attr}}, k_{\text{orient}}, k_{\text{ind}}, k_{\text{disp}}$	Materialspezifische Proportionalitätsfaktoren repulsiver, attraktiver, Orientierungs-, induzierter und Dispersions-Kräfte
k_B	Boltzmannkonstante
m	Masse der Cantileverspitze
m_e^*, m_h^*	effektive Masse für Elektronen bzw. Löcher
n	Ladungsträgerkonzentration der Elektronen
p	Ladungsträgerkonzentration der Löcher
P	Umgebungsdruck
$P_{\text{Sätt}}$	Sättigungsdampfdruck
Q	Resonanzgüte des Cantilevers
q_M	Ladung an Metalloberflächen
q_{SC}	Oberflächenladung an HL-Oberflächen
q_{SS}	Oberflächenzustandsladung an HL-Oberflächen
R_{tip}	Spitzenradius
$\Delta \vec{r}$	vektorielle Auslenkung des Cantilevers
r_K	Kelvinradius der Kapillare
r_1, r_2	Radien der Kapillare
t	Zeit
T	absolute Temperatur der Kelvin-Skala
U	Potentialdifferenz (auch elektr. Spannung)

u'	Position des Bimorphs
U_0	Potentialdifferenz der Spitze zum Bezugspotential Masse
U_{appl}	extern angelegte Spannung zwischen Spitze und Probe
U_{CPD}	Kontaktpotentialdifferenz
$U'_{\text{CPD,p}}, U'_{\text{CPD,n}}$	verbliebene Kontaktpotentialdifferenz des p bzw. n-HLs nach dem Diffusionsprozess
U_{D}	Diffusionsspannung des pn-Übergangs (Volumen-HL)
$U_{\text{D,s}}$	Diffusionsspannung des pn-Übergangs an der Oberfläche
U_{DC}	Gleichspannung (Ausgangsspannung des Kelvin-Reglers)
U_{Diode}	Diodenspannung
$U_{\text{Diode}}^+, U_{\text{Diode}}^-$	Diodenspannung (+) Durchlaß- bzw. (-) Sperrrichtung
$U_{\text{drop}}(x)$	Aus der Messung abgeleiteter lokaler Spannungsabfall (ortsabhängig bzgl. x)
U_{ext}	Externe Spannung
U_{Kelvin}	Kelvinspannung
$U_{\text{Kelvin,min}}$	minimal detektierbare Kelvinspannung
$U_{\text{Kelvin}}^{\text{Pt}}, U_{\text{Kelvin}}^{\text{Au}}$	Gemessene Kelvinspannung auf Platin- bzw. Gold-Oberflächen
ΔU_{Kelvin}	gemessene Kelvinspannungsdifferenz zw. Probe und Substrat
$\Delta U_{\text{Kelvin}}^{\text{Pt-Au}}$	Gemessene Kelvinspannungsdifferenz zwischen Gold und Platin
$\Delta U_{\text{Kelvin,lit}}^{\text{Pt-Au}}$	Literaturwert Kelvinspannungsdifferenz zwischen Gold und Platin
$U_{\text{Kelvin,p}}, U_{\text{Kelvin,n}}$	Kelvinspannung zwischen der Messspitze und dem p- bzw n-HL (Volumen-HL)
$U_{\text{Kelvin,p,s}}, U_{\text{Kelvin,n,s}}$	Kelvinspannung zwischen der Messspitze und dem p- bzw n-HL (Oberfläche)
U_{Mod}	elektrische Modulationspannung
U_{S}	Potentialdifferenz der HL-Oberfläche zum Bezugspotential Masse
U_0	Spannungsamplitude für die elektromechanische Anregung des Cantilevers
$U_{\text{z-Piezo}}$	Spannungsamplitude zur Ansteuerung des Z-Piezos

W_A, W_D	Energieniveaus der Dotierungsstoffe im HL (A = Akzeptor; D = Donator)
W_{el}	Feldenergie des elektrischen Feldes zw. der Messspitze u. der Probe
$X_{el,=}$	Lock-In-Ausgangssignal bei ω_0
$X_{el}(\omega_{Mod})$	Lock-In-Ausgangssignal bei ω_{Mod}
$X_{el}(2\omega_{Mod})$	Lock-In-Ausgangssignal bei ω_0
$X(\omega_{Mod})$	Lock-In-Ausgangssignal bei ω_{Mod}
z	Abstandsparameter zwischen Messspitze und Probe
Δz	Auslenkung des Cantilevers
λ	Wellenlänge
γ	Verlustfaktor
γ_{Kap}	Oberflächenspannung der Kapillare
ε_0	Dielektrizitätskonstante
ε_r	Dielektrizitätszahl
$\varepsilon_A, \varepsilon_B$	Dielektrizität des Werkstoffes A bzw. B
ω_0	Resonanzkreisfrequenz des ungestörten gedämpften harm. Oszillators
ω'_0	Resonanzkreisfrequenz des gestörten gedämpften harm. Oszillators
ϕ_A, ϕ_B	Austrittsarbeit (thermisch) für den Werkstoff A bzw. B
ϕ_p, ϕ_n	Austrittsarbeit des p- bzw n-Halbleiters (Volumen-HL)
$\phi_{p,s}, \phi_{n,s}$	Austrittsarbeit des p- bzw n-Halbleiters an der Oberfläche
$\phi'_{p,s}, \phi'_{n,s}$	Austrittsarbeit des p- bzw n-Halbleiters an der Oberfläche nach dem Diffusionsprozess
$\Delta\phi_p, \Delta\phi_n$	Energiebandverbiegung beim p- bzw. n-HL
$\Delta\phi_{p,s}, \Delta\phi_{n,s}$	Energiebandverbiegung beim p- bzw. n-HL nach der Diffusion
$\Delta\phi_{pn}$	Potentialdifferenz des pn-Übergangs eines Volumen-HLs
$\Delta\phi_{pn,s}$	Potentialdifferenz des pn-Übergangs an der HL-Oberfläche
ϕ_{Surf}	Oberflächenaustrittsarbeit oder Oberflächenpotential
$\phi_{Surf}^{K_2SO_4}$	Oberflächenpotential des Kaliumsulfat-Mikrokristalls
ϕ_{Surf}^{NCC}	Oberflächenpotential des Nanoparticle coated crystals

$\phi_{\text{Surf}}^{\text{Au}}$	Austrittsarbeit von Platin bzw. Gold
ϕ_{tip}	Austrittsarbeit des Spitzenmaterials
$\phi_{\text{tip,lit}}$	Literaturwert der Austrittsarbeit des Spitzenmaterials
χ	Elektronenaffinität
$\chi_{\text{p}}, \chi_{\text{n}}$	Elektronenaffinität des p- bzw. n-Halbleiters
ω_{Mod}	Modulationskreisfrequenz
ω	Elektromechanische Anregungsfrequenz
φ	elektrostatistisches Potential
φ_T	Phasenverschiebung des Cantilevers
$\Delta\varphi_T$	Änderung der Phasenverschiebung des Cantilevers
$\zeta(t)$	Auslenkung des Cantilevers um die Gleichgewichtslage z_0

A.1.2 Chemische Formelzeichen und Abkürzungen

Ag	Argentum ugs. Silber
AlGaAs	Aluminiumgalliumarsenid
AlGaInP	Aluminiumgalliumindiumphosphid
AlInP	Aluminiumindiumphosphid
Au	Aurum ugs. Gold
B	Bor
Cr	Chrom
DMF	Demethylformamid
GaAs	Galliumarsenid
GaP	Galliumphosphid
InP	Indiumphosphid
K ₂ SO ₄	Kaliumsulfat
P	Phosphor
Pt	Platin
Ti	Titan
ZnS	Zinksulfid, auch Zinkblende, Sphalerid genannt

A.1.3 Kurzbezeichnungen

AFM	Atomkraftmikroskopie (engl. Atomic force microscopy)
C-AFM	Leitfähige Atomkraftmikroskopie (engl. Conductive-AFM)
CP-AFM	Leitfähige Punkt-Atomkraftmikroskopie (engl. Conductive point-AFM)
CLaMS	Crystal lattice mediated self-assembly
DBR	Bragg'scher Spiegel (engl. Distributed Bragg Reflector)
DGL	Differentialgleichung
EKM	Elektrische Rasterkraftmikroskopie
HL	Halbleiter
KPFM	Kelvin-Rasterkraftmikroskopie (engl. Kelvin probe force microscopy)
CPD	Kontaktpotentialdifferenz (engl. Contact potential difference)
LED	Leuchtdiode (engl. Light emitting diode)
MKM	Magnetische Rasterkraftmikroskopie
MOVPE	Metallorganische Dampfphasenepitaxie (engl. Metal organic vapour phase epitaxy)
MQW	Multiquantentopf (engl. Multi quantum well)
NC-AFM	Nichtkontakt-Atomkraftmikroskopie (engl. Non-contact-AFM)
NCC	Nanoparticle coated/covered Microcrystal
NP	Nanopartikel
SSC	Oberflächenraumladung (engl. Surface space charge)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RKM	Rasterkraftmikroskopie
RTM	Rastertunnelmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum

A.2 Modifiziertes Lennard-Jones-Modell: Sphäre über einer planaren Ebene

In Anlehnung an das Lennard-Jones-Modell kann nach Sarid [42, 46] für Abstände $z \ll R_{\text{tip}}$ die intermolekulare Wechselwirkungsenergie zwischen einer planaren Ebene und der im Abstand z befindlichen Sphäre mit dem Radius R_{tip} in guter Näherung durch die Gleichung

$$W_i = (\pm) \frac{4 \pi^2 \rho_1 \rho_2 k_i R_{\text{tip}}}{(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)} \frac{1}{z^{n-5}} \quad n \in \mathbb{N} \{n > 5\}; i \in \{\text{attr}, \text{rep}\} \quad (\text{A.1})$$

beschrieben werden. Der Index i in W gibt an ob es sich um ein attraktives oder um ein repulsives Potential handelt. Entsprechend ist auch das Vorzeichen zu wählen. Für das attraktive Potential W_{attr} mit $n = 6$, dem van-der-Waals-Potential, und für das abstoßende Potential W_{rep} mit $n = 12$ erhält man aus Gl. A.1 die Terme:

$$W_{\text{attr}} = -\frac{\pi^2 \rho_1 \rho_2 R_{\text{tip}}}{6} \frac{k_{\text{attr}}}{z} \quad \text{und} \quad W_{\text{rep}} = \frac{\pi^2 \rho_1 \rho_2 R_{\text{tip}}}{1260} \frac{k_{\text{rep}}}{z^7} \quad (\text{A.2})$$

Damit lautet das Gesamtwechselwirkungspotential zwischen der Sphäre und der Ebene

$$W_{\text{res}} = W_{\text{rep}} + W_{\text{attr}} = \frac{\pi^2 \rho_1 \rho_2 R_{\text{tip}}}{6} \left\{ \frac{1}{210} \frac{k_{\text{rep}}}{z^7} - \frac{k_{\text{attr}}}{z} \right\} \quad (\text{A.3})$$

Die Kraft folgt aus der Gradientenbildung von W_{res} :

$$\vec{F}_{\text{res}} = \frac{\pi^2 \rho_1 \rho_2 R_{\text{tip}}}{3} \left\{ \frac{4}{210} \frac{k_{\text{rep}}}{z^8} - \frac{k_{\text{attr}}}{z^2} \right\} \vec{e}_z \quad (\text{A.4})$$

Für die Berechnung der in Abb. 2.2 auf Seite 11 dargestellten Kurven wurden folgende Parameterwerte angenommen: $R_{\text{tip}} = 50\text{nm}$, $\rho_1 = \rho_2 = 3 \times 10^{28} \text{m}^{-3}$, $k_{\text{rep}} = 4.5 \times 10^{-134} \text{Jm}^{12}$ und $k_{\text{attr}} = 3.6 \times 10^{-77} \text{Jm}^6$.

A.3 Lösung Bewegungsgleichung des Cantilevers im Nichtkontaktmodus

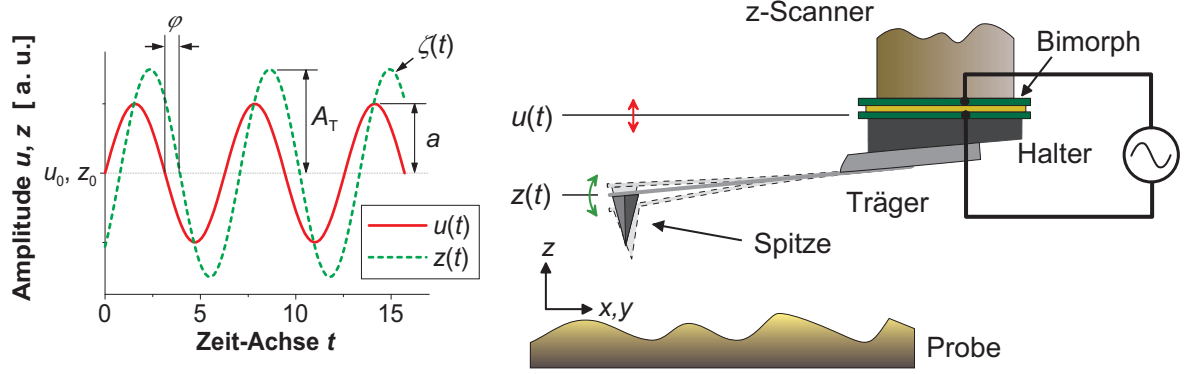


Abbildung A.1: Modell eines zu erzwungener Schwingung angeregten Cantilevers nach Sarid [42].

Das Cantileversystem kann als ein schwingungsfähiges einseitig fest eingespanntes Balkensystem aufgefasst werden, das periodisch zur erzwungenen Schwingung angeregt wird. Ein von Sarid aufgestelltes Modell ist in Abb A.1 zu sehen. Der Cantilever wird über das Bimorph zur periodischen Schwingung senkrecht zur Probenoberfläche (z -Richtung) angeregt. Es genügt daher, die Bewegung des Cantilevers mit dem Modell eines gedämpften eindimensionalen harmonischen Oszillators zu beschreiben. Nach Sarid kann die Bewegung [42] des durch einen Bimorph getriebenen Cantilevers durch die eindimensionale Differentialgleichung 2. Ordnung mit der ortsabhängigen Störfunktion $F(z)$

$$m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial z}{\partial t} + D(z - u) = F(z) \quad (\text{A.5})$$

ausgedrückt werden, wobei m die Masse, γ der Verlustfaktor, D die Federkonstante, u und z die zeitabhängigen Positionen des Bimorphs und des Cantilevers sind. Ein zur Oszillation erzwungener Cantilever spürt nahe an der Probenoberfläche eine Kraft $F(z)$, wenn es in das nahe an der Oberfläche herrschende Kraftfeld eintaucht. Dieses Kraftfeld ist konservativ,

d.h es besitzt ein in diesem Fall bzgl. z -Richtung ortsabhängiges, aber zeitunabhängiges Potential. Somit kann $F(z)$ in guter Näherung durch die Entwicklung von $F(z)$ um die Gleichgewichtslage z_0 in 1. Ordnung störungstheoretisch behandelt werden, wobei unter z_0 die Position des Cantilevers im dynamischen Gleichgewicht nahe an der Oberfläche zu verstehen ist.

$$F(z) = F(z_0) + \left. \frac{\partial F(z)}{\partial z} \right|_{z=z_0} \delta z \quad (\text{A.6})$$

Der erste Term $F(z_0)$ in Gl. A.6 auf der rechten Seite entspricht einer konstanten Kraft, wohingegen der zweite Term $\partial F/\partial z$ den Kraftgradienten beschreibt. Der Kraftgradient beinhaltet die Änderung der Kraft, die der Cantilever bei seiner Auf- und Abbewegung spürt.

Der Bimorph wird mit $a \exp(i\omega t)$ zur Oszillation angeregt und regt den Cantilever an mit $\zeta(t)$ um die Gleichgewichtslage z_0 oszillieren. Somit ergeben sich folgende Abhängigkeiten für die Positionen des Bimorph und des Cantilevers

$$u(t) = u_0 + a e^{i\omega t} \quad (\text{A.7})$$

$$z(t) = z_0 + \zeta(t) \quad (\text{A.8})$$

Einsetzen der Gleichungen (A.6), (A.7) und (A.8) in Gleichung (A.5) liefert

$$m \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \zeta}{\partial t} + D(z_0 + \zeta(t) - u_0 - a e^{i\omega t}) = F(z_0) + \frac{\partial F(z_0)}{\partial z} \zeta(t) \quad (\text{A.9})$$

Bei einer Bewegung nahe an der Oberfläche im Abstand z_0 spürt der Cantilever im dynamischen Gleichgewicht eine Kraft $F(z_0)$, die gleich der Rückstellkraft des Cantilevers ist

$$F(z_0) = D(z_0 - u_0) \quad (\text{A.10})$$

und Gleichung (A.9) vereinfacht sich zu

$$m \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \zeta}{\partial t} + D(\zeta(t) - a e^{i\omega t}) = \frac{\partial F(z_0)}{\partial \zeta} \zeta(t) \quad (\text{A.11})$$

Der Cantilever führt Schwingungsbewegungen mit der gleichen Frequenz ω aus wie das Bimorph, jedoch um die Phase φ verzögert, somit verwendet man den Lösungsansatz

$$\zeta(t) = A_T e^{i\omega t - \varphi_T} \quad (\text{A.12})$$

wobei A_T die Schwingungsamplitude ist. Nach Einsetzen des Lösungsansatzes in Gl. (A.12) erhält man nach elementarer Rechnung die allgemeine Lösung

$$A_T(\omega, \partial F/\partial z) \left(D - \frac{\partial F}{\partial z} - m\omega^2 + \gamma\omega \right) = a D e^{i\varphi_T} \quad (\text{A.13})$$

Unter Ausnutzung der Beziehungen

$$D' = D - \frac{\partial F}{\partial z}, \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m}}, \quad \omega'_0 = \sqrt{\frac{D'}{m}}, \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{m\omega_0}{Q}$$

wobei Q die Güte, D' die effektive Federkonstante, ω_0 und ω'_0 die Resonanzfrequenzen des ungestörten und des gestörten Systems sind, erhält man durch Betragsbildung von Gleichung (A.13) die Amplitude $A_T(\omega, \partial F/\partial z)$

$$A_T(\omega, \partial F/\partial z) = \frac{a Q (\omega_0/\omega'_0)^2}{\sqrt{\left(1 - (\omega/\omega'_0)^2\right)^2 Q^2 + \left(\omega\omega_0/\omega'^2_0\right)^2}} \quad (\text{A.14})$$

und durch die Quotientbildung von Imaginärteil und Realteil die Phase

$$\begin{aligned} \varphi_T(\omega, \partial F/\partial z) &= -\arctan\left(\frac{\text{Im}\{A_T(\omega, \partial F/\partial z)\}}{\text{Re}\{A_T(\omega, \partial F/\partial z)\}}\right) \\ &= \begin{cases} -\arctan\left(\frac{\omega/\omega_0}{Q(\omega'^2_0 - \omega^2)/\omega_0^2}\right) & , \quad 0 < \frac{\omega}{\omega_0} \leq \frac{\omega'_0}{\omega_0} < 1 \\ -\pi - \arctan\left(\frac{\omega/\omega_0}{Q(\omega'^2_0 - \omega^2)/\omega_0^2}\right) & , \quad \frac{\omega}{\omega_0} > \frac{\omega'_0}{\omega_0} \end{cases} \quad (\text{A.15}) \end{aligned}$$

Diskussion:

Aus Kausalitätsgründen wählt man den Kraftgradienten $\partial F/\partial z$ positiv, denn ein positives $\partial F/\partial z$ bedeutet eine attraktive Kraftwechselwirkung zwischen dem Cantilever und der Probe und bewirkt eine Verschiebung des Resonanzprofils in Richtung kleinerer Frequenz. Kennzeichen hierfür ist die effektive Federkonstante D' , die bei positiver Wahl von $\partial F/\partial z$ kleiner als D ist und somit ist auch $\omega'_0 < \omega_0$.

Für den ungestörten Fall, d.h. $\partial F/\partial z = 0$, wird $\omega'_0 = \omega_0$ und die Gleichungen (A.14) und (A.15) vereinfachen sich zu

$$A_T(\omega, 0) = \frac{aQ}{\sqrt{(1 - (\omega/\omega_0)^2)^2 Q^2 + (\omega/\omega_0)^2}} \quad (\text{A.16})$$

$$\varphi_T(\omega, 0) = \begin{cases} -\arctan\left(\frac{\omega/\omega_0}{(1 - (\omega/\omega_0)^2)Q}\right) & , \quad 0 < \frac{\omega}{\omega_0} \leq 1 \\ -\pi - \arctan\left(\frac{\omega/\omega_0}{(1 - (\omega/\omega_0)^2)Q}\right) & , \quad \frac{\omega}{\omega_0} > 1 \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

Dies entspricht einer quasifreien Bewegung der Cantilevers.

Im Nichtkontaktbetrieb nutzt man für die Abstandsregelung die infolge $\partial F/\partial z$ auftretende Dämpfung der quasifreien Schwingung der Spitze aus. Dafür wird der Regelkreis zweckmäßig mit der Resonanzfrequenz ω_0 moduliert. Dementsprechend führt der Cantilever im Resonanzfall Schwingbewegungen mit der Amplitude und der Phase im quasifreien Fall aus:

$$A_T(\omega_0, 0) = aQ \quad (\text{A.18})$$

$$\varphi_T(\omega_0, 0) = -\frac{\pi}{2} \quad (\text{A.19})$$

Bei Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche wird eine attraktive Kraft F wirksam

und damit ist $\partial F/\partial z > 0$. Mit (A.18) und (A.19) in (A.14) und (A.14) folgen:

$$A_T(\omega_0, \partial F/\partial z) = \frac{A_T(\omega_0, 0) (\omega_0/\omega'_0)^2}{\sqrt{\left(1 - (\omega_0/\omega'_0)^2\right)^2 Q^2 + (\omega_0/\omega'_0)^4}} \quad (\text{A.20})$$

$$\varphi_T(\omega_0, \partial F/\partial z) = \varphi_T(\omega_0, 0) - \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{\omega_0^2}{Q(\omega'^2_0 - \omega_0^2)}\right) \quad (\text{A.21})$$

Im Nichtkontaktbetrieb wird die Dämpfung der freien Cantileverbewegung als Maß für die Abstandsregelung gewählt. Hierfür kann man die Änderung der Amplitude (Amplitudendetektion), die sich aus dem Verhältnis der gedämpften Schwingungamplitude zur freien Schwingungamplitude

$$\frac{A_T(\omega_0, \partial F/\partial z)}{A_T(\omega_0, 0)} < 1 \quad (\text{A.22})$$

ergibt oder die Phasenverschiebung (Phasendetektion), die sich aus der Differenz

$$\Delta\varphi_T(\omega_0, \partial F/\partial z) = \varphi_T(\omega_0, \partial F/\partial z) - \varphi_T(\omega_0, 0) \quad (\text{A.23})$$

ergibt, als Messgröße nutzen.

A.4 Abstandsabhängigkeit der van-der-Waals- und der elektrostatischen Kräfte

Für die Simulationsrechnung von Abb. 2.8 auf Seite 26 in Kap. 2.2.1.1 wurde das Kugel-Ebene-Modell angewendet. Zur Berechnung der Kräfte $F_{\text{v.d.W}}(z)$ und $F_{\text{el}}(z)$ werden die zwischen der Kugel mit dem Radius R_{sphere} und einer unendlich ausgedehnten planaren Ebene gespeicherten Feldenergien $W_{\text{v.d.W}}(z)$ und $W_{\text{v.d.W}}(z)$ betrachtet. Diese Kräfte ergeben sich aus dem negativen Gradient der Feldenergien. Demnach lauten die Gleichungen für die van-der-Waals-Kräfte [42, 46]:

$$\begin{aligned} W_{\text{v.d.W}}(z) &= \frac{H R_{\text{sphere}}}{4.0 z} \\ F_{\text{v.d.W}}(z) &= -\frac{\partial W_{\text{v.d.W}}(z)}{\partial z} = \frac{H R_{\text{sphere}}}{4.0 z^2} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Darin sind unter H die Hamaker-Konstante und z der Abstand der Kugel zur planaren Ebene zu verstehen. Für die elektrostatische Kraft lauten die Gleichungen

$$\begin{aligned} W_{\text{el}}(z) &= 2.0 \pi \varepsilon_0 R_{\text{sphere}} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\sinh(\alpha(z))}{\sinh(n \alpha(z))} U^2 \\ \alpha(z) &= \log \left(1 + \frac{z}{R_{\text{sphere}}} + \sqrt{\left(\frac{z}{R_{\text{sphere}}} \right)^2 + 2.0 \frac{z}{R_{\text{sphere}}}} \right) \\ F_{\text{el}}(z) &= -\frac{\partial W_{\text{el}}(z)}{\partial z} = -2.0 \pi \varepsilon_0 R_{\text{sphere}} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\sinh(\alpha(z))}{\sinh(n \alpha(z))} \right) U^2 \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

wobei π die Kreiszahl, ε_0 die Dielektrizitätskonstante und U die zwischen der Kugel und der Ebenen herrschende Spannung ist [42, 46]. Zur Simulation der Abstandsabhängigkeit der Kräfte in Gl. A.24 und Gl. A.25 wurden folgende Werte angenommen: $R_{\text{sphere}} = 50\text{nm}$ und $U = 1.0\text{V}$. Die unendliche Summe wurde nach 100 Summanden abgebrochen.

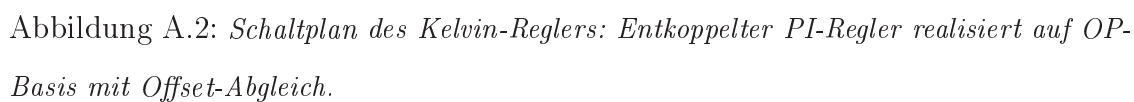
A.5 Das Design des Kelvin-Reglers

Der schaltungstechnische Aufbau des im Rahmen dieser Dissertation entwickelten Kelvin-Reglers ist in Abbildung A.2 abgebildet.

Aufgebaut wurde der Regler mit insgesamt 7 Operationsverstärkern (OP). Als OP-Bausteine wurden ICs des Typs LF412N verwendet. Der OP “U1A“ fungiert als Eingangsimpedanzwandler, um den Eingang “BU1“ möglichst hochohmig zu machen und der nachgeschaltete OP “U1B“ als Differenzverstärker. Über den Umschalter “SW1“ kann bei Bedarf ein Offset-Signal dem nicht-invertierenden Eingang des OPs “U1B“ zugeführt werden. Dies dient dem Zweck, einen evtl. vorhandenen Signaloffset des Kelvin-Reglers zu kompensieren. Dabei kann die Höhe der Offsetspannung vorzeichenabhängig über das Poti “P1“ verändert werden. Der eigentliche PI-Regler ist als entkoppeltes System mit 3 OPs (“U2A,B“ und “U3B“) realisiert worden, wobei OP “U2A“ als einfacher Inverter mit der Verstärkung $V=1$ beschaltet ist, der parallel dazu geschaltete OP “U2B“ agiert als reiner Integrator. In dessen Rückkopplungszweig kann über den Wahlschalter “SW3“ eine Kapazitätsdekade für eine bestimmte Zeitkonstante τ ausgewählt werden, die mit dem Poti “P2“ stufenlos variiert werden kann. Die Bereiche der Zeitkonstanten τ , welche eingestellt werden können, sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle A.1: Kapazitäten

Kapazität		Zeitkonstante τ
C_2	10pF	$>0...1\mu\text{sec}$
C_3	100pF	$>0...10\mu\text{sec}$
C_4	1nF	$>0...100\mu\text{sec}$
C_5	10nF	$>0...1\text{msec}$
C_6	100nF	$>0...10\text{msec}$
C_7	1 μ F	$>0...100\text{msec}$



Der OP “U3B“ ist dem Parallelzweig von “U2A“ und “U2B“ als invertierender Verstärker nachgeschaltet. Die Verstärkung V kann über das Poti “P2“ zwischen $V \geq 1$ und $V = 10$

stufenlos eingestellt werden. Der Ausgang des PI-Reglers ist an die Eingänge eines Inverters “U3A” und eines Summierers “U4A” gekoppelt. Im Summierer wird das vom PI-Regler kommende Stellsignal mit einer am zweiten Eingang “BU2” angelegten Wechselspannung überlagert und dem Ausgang “BU4” zugeführt. Der Inverter “U3A” sorgt dafür, daß das Stellsignal am Ausgang “BU3” die gleiche Phase hat wie das modulierte Stellsignal am Ausgang “BU4”.

Das elektronische Bauteil des Kelvin-Reglers wurde als Einschubmodul für einen Baugruppenträger realisiert (siehe Abb. A.3)

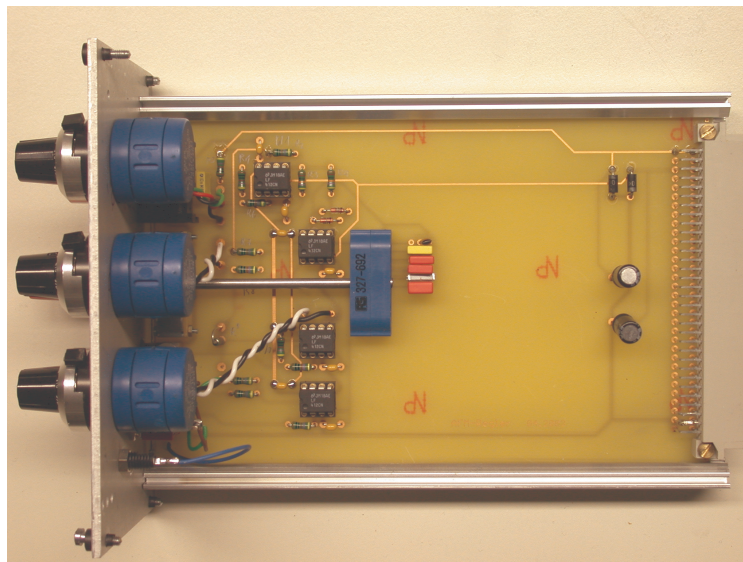


Abbildung A.3: Fotoaufnahme des Kelvin-Reglers.

A.6 Widerstandsberechnung des Cantilever-Systems

Der Gesamtwiderstand des Cantileversystems $R_{\text{Cant.,total}}$ setzt sich zusammen aus einer Reihenschaltung des Übergangswiderstandes der Cantileverhalterung R_{Holder} , des Cantilevers $R_{\text{Cantilever}}$ und der Spitze inklusiv dem Kontaktwiderstand R_{Contact} .

$$R_{\text{Cant.,total}} = R_{\text{Holder}} + R_{\text{Cantilever}} + R_{\text{Contact}} \quad (\text{A.26})$$

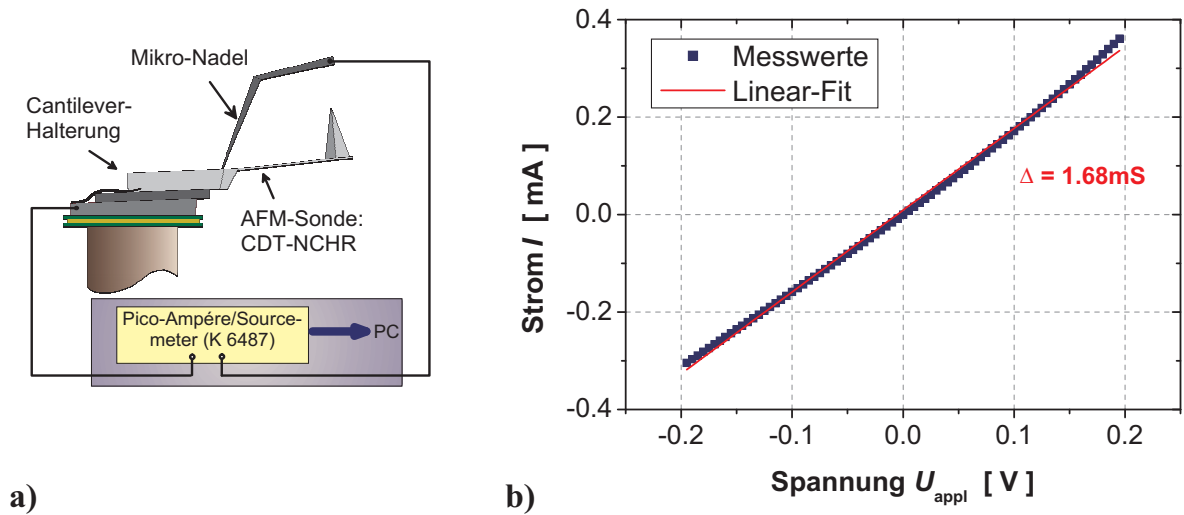


Abbildung A.4: Bestimmung des Übergangswiderstands an der Cantilever-Halterung a) Messmethode b) I-U-Kurve

Der Übergangswiderstand der Cantileverhalterung R_{Holder} ergibt sich aus der I-U-Charakteristik in Abb. A.4b) zu:

$$R_{\text{Holder}} = \frac{1}{\Delta} = \frac{10^3}{1.68 \text{ S}} = 595.24 \Omega \quad (\text{A.27})$$

Dabei wurde die Mikro-Nadel so nahe wie möglich an den Cantilever positioniert. Der Widerstand des Cantilevers $R_{\text{Cantilever}}$ errechnet sich wie folgt

$$R_{\text{Cantilever}} = \frac{\rho l}{A_{\text{CD}}} \quad (\text{A.28})$$

Die Querschnittsfläche der Diamantbeschichtung A_{CD} berechnet nach Abb. A.5 aus der Differenz des Gesamtquerschnitts des Cantilevers A_{total} und dem Querschnitt des Si-Kerns A_{Si} . Das Si wird in diesem Modell als undotiert angenommen ($\rho \sim 233.0 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ [142]).

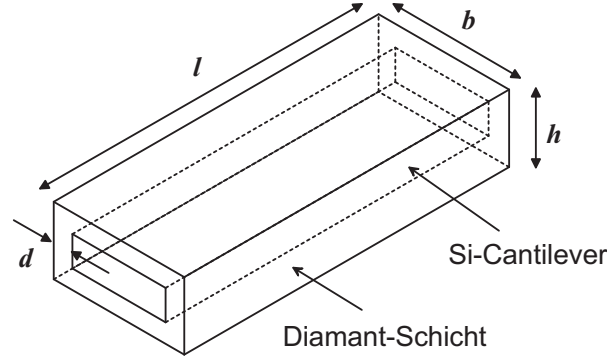


Abbildung A.5: Querschnitt des Cantilevers.

Die Querschnittsflächen berechnen sich aus

$$\begin{aligned}
 A_{CD} &= A_{\text{total}} - A_{\text{Si}} \\
 &= b h - (b - 2 d) (h - 2 d) \\
 &= 2 d (b + h - 2 d)
 \end{aligned} \tag{A.29}$$

Mit den Werten aus dem Datenblatt für den CDT-NCHR-Cantilevertyp (vgl. Kap. 3.2.2, Tab. 3.2) ergibt sich ein Widerstand ($\rho = 0.003 \dots 0.005 \Omega \text{cm}$)

$$R_{\text{Cantilever}} = \frac{\rho \, 125 \mu\text{m}}{2 \cdot 100 \text{nm} (30 \mu\text{m} + 4 \mu\text{m} - 2 \cdot 100 \text{nm})} = 554 \Omega \dots 924 \Omega \tag{A.30}$$

Damit ergibt sich der Teilwiderstand des Cantilevers

$$R_{\text{total}} - R_{\text{Contact}} = R_{\text{Holder}} + R_{\text{Cantilever}} = 1.107 \dots 1.577 \text{k}\Omega \tag{A.31}$$

Der Widerstand R_{Contact} hängt stark von der Kontaktfläche und der Oberflächenbeschaffenheit der Probe ab.

A.7 Simulationsparameter der *AlGaInP*-LED für SimWindows

Nachfolgend sind die wesentlichen Werte der Energiebandstruktur, der Kompositinen x , die Anzahl der HS-Schichten und der Gesamtschichtdicken, welche für die Simulation mit SimWindows verwendet wurden, in einer Liste zusammengefasst.

Schichtmaterial	Konzentration x	E_{gap} [eV]	χ_{el} [eV]	$E_{\text{cond.}}$ [eV]	E_{fermi} [eV]	E_{valence} [eV]	Dotierung [cm ⁻³]	Anzahl der HS-Schich.	Gesamt-Schichtdicke
GaAs	-	1.42 (Γ)	4.070	-4.07	-4.09	-5.49	$\sim 10^{18}$	1	500 μm
n:Al _x Ga _{1-x} As	1	2.02 (X)	3.968	-3.82	-3.94	-5.95	$\sim 10^{18}$	20	1.52 μm
n:Al _x Ga _{1-x} As	0.76	1.99 (X)	3.878	-3.75	-3.88	-5.75			
n:Al _{0.5} In _{0.5} P	-	2.28 (X)	3.718	-3.71	-3.81	-5.99	$\sim 10^{18}$	1	0.45 μm
i:(Al _x Ga _{1-x}) _{0.5} In _{0.5} P	0.65	2.25 (X)	3.663	-3.66	-4.77	-5.9	intr.	40	0.76 μm
i:(Al _x Ga _{1-x}) _{0.5} In _{0.5} P	0.388	2.16 (Γ)	3.697	-3.69	-4.74	-5.84			
p:Al _{0.5} In _{0.5} P	-	2.28 (X)	3.718	-3.71	-5.89	-5.99	$\sim 10^{18}$	1	0.55 μm
p:GaP	-	2.27 (X)	4.310	-4.31	-6.48	-6.58	$\sim 10^{18}$	1	10 μm

Bemerkung: Γ = direkte Bandlücke, X = indirekte Bandlücke

Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke bzw. der Elektronenaffinität von Verbindungs-HL wird durch die Varshni-Formel ausgedrückt:

$$E_{\text{gap}}^k = E_{\text{gap}}^k(T=0) + \frac{\alpha_k T^2}{\beta_k + T} \quad k \in \{\Gamma, X, L\} \quad (\text{A.32})$$

$$\chi_{\text{gap}}^k = \chi_{\text{gap}}^k(T=0) + \frac{\alpha_k T^2}{\beta_k + T} \quad k \in \{\Gamma, X, L\} \quad (\text{A.33})$$

Für die Γ -Kante von GaP gelten die Beziehungen:

$$E_{\text{gap}}^{\Gamma} = E_{\text{gap}}^{\Gamma}(T=0) + 0.1081 \left[1 - \coth\left(\frac{164}{T}\right) \right] \quad (\text{A.34})$$

$$\chi_{\text{gap}}^{\Gamma} = \chi_{\text{gap}}^{\Gamma}(T=0) + 0.1081 \left[1 - \coth\left(\frac{164}{T}\right) \right] \quad (\text{A.35})$$

Relevante Materialparameter für SimWindows für $T = 300\text{ K}$:

Phys. Größe	GaAs	GaP	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	$(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$
E_{gap}^{Γ} [eV]	1.4225	2.844	$1.4225 + 1.155x + 0.37x^2$	$1.91 + 0.61x$
α_{Γ} [meV K ⁻¹]	-0.5405	—	-0.5404	-0.410
β_{Γ} [K]	204	—	204	136
$\chi_{\text{gap}}^{\Gamma}$ [eV]	4.07	3.80	$1.7069 + 0.69x$	$3.89 - 0.369x$
E_{gap}^X [eV]	1.8989	2.2727	$1.8989 + 0.124x + 0.144x^2$	$2.204 + 0.085x$
α_X [meV K ⁻¹]	-0.46	-0.577	-0.46	-0.205
β_X [K]	204	372	204	136
χ_{gap}^X [eV]	3.594	4.3107	$3.594 - 0.14x$	$3.56 + 0.156x$
E_{gap}^L [eV]	1.7069	2.6427	$1.7069 + 0.69x$	—
α_L [meV K ⁻¹]	-0.605	-0.577	—	—
β_L [K]	204	372	—	—
χ_{gap}^L [eV]	3.7855	3.9407	—	—
m_e^* [10^{-27}kg]	$0.067m_e$	$0.35m_e$	$(0.067 + 0.083x)m_e$	s. Gl. (A.37)
$m_{e,\text{DOS}}$ [10^{-27}kg]	$0.085m_e$	$0.79m_e$	$(0.85 + 0.14x)m_e$	s. Gl. (A.38)
m_h^* [10^{-27}kg]	$0.53m_e$	$0.59m_e$	$(0.51 + 0.25x)m_e$	s. Gl. (A.39)
$m_{h,\text{DOS}}$ [10^{-27}kg]	$0.53m_e$	$0.83m_e$	$(0.92 + 0.14x)m_e$	s. Gl. (A.40)
μ_e [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	8500	2500	s. Gl. (A.36)	s. Gl. (A.41)
μ_h [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	400	150	$370 - 970x + 740x^2$	s. Gl. (A.42)
ε_r	13.18	11.11	$13.18 - 2.84x$	$11.8 - 0.67x$
$\Gamma - X$ -Übergang	—	—	$x = 0.45$	$x = 0.5333$

Die Materialparameter sind aus der Literatur [108, 140, 141] entnommen worden.

Vegartsches Gesetz für die ternären und quaternären Verbindungs-HL:

- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$:

$$\mu_e = \begin{cases} 8000 - 22000x + 10000x^2 & , \quad 0 \leq x \leq 0.45 \\ -255 + 1160x - 720x^2 & , \quad 0.45 < x \leq 1 \end{cases} \quad (\text{A.36})$$

- $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$:

$$m_e^* = \begin{cases} (0.11 + 0.00915x - 0.0024x^2) m_e & , \quad 0 \leq x \leq 0.5333 \\ 0.35 m_e & , \quad 0.5333 < x \leq 1 \end{cases} \quad (\text{A.37})$$

$$m_{e,\text{DOS}}^* = \begin{cases} (0.11 + 0.00915x - 0.0024x^2) m_e & , \quad 0 \leq x \leq 0.5333 \\ 0.35 m_e & , \quad 0.5333 < x \leq 1 \end{cases} \quad (\text{A.38})$$

$$m_h^* = ((0.62 + 0.05x)^{1.5} - (0.11 + 0.03x)^{1.5})^{1/1.5} m_e \quad (\text{A.39})$$

$$m_{h,\text{DOS}}^* = ((0.62 + 0.05x)^{1.5} - (0.11 + 0.03x)^{1.5})^{1/1.5} m_e \quad (\text{A.40})$$

$$\mu_e = 220 \cdot \begin{cases} \left[(0.11 + 0.00915x - 0.0024x^2) \left\{ 1 + \left(\frac{N_D + N_A}{5.0 \times 10^{17}} \right)^{0.9} \right\} \right]^{-1} & , \\ 0 \leq x \leq 0.5333 \\ \left[0.35 \left\{ 1 + \left(\frac{N_D + N_A}{5.0 \times 10^{17}} \right)^{0.9} \right\} \right]^{-1} & , \\ 0.5333 < x \leq 1 \end{cases} \quad (\text{A.41})$$

$$\mu_h = \left[((0.62 + 0.05x)^{1.5} - (0.11 + 0.03x)^{1.5})^{1/1.5} \left\{ 1 + \left(\frac{N_D + N_A}{5.0 \times 10^{17}} \right)^{0.9} \right\} \right]^{-1} \quad (\text{A.42})$$

Literaturverzeichnis

- [1] G.E. Moore,
The future of integrated electronics.
Fairchild Semiconductor, 1965.
- [2] G.E. Moore,
Cramming more components onto integrated circuits.
Electronics, 38, 1965.
- [3] M. Vogel,
Die nächste Transistorgeneration
Physik Journal, **6**, 16, 2007.
- [4] The International Technology Roadmap for Semiconductors 2004.
- [5] S. Curtis,
Efficiency gains boost high-power LED performance.
Compound Semiconductors, 27, December 2005.
- [6] K. Streubel, N. Lindner, R. Wirth, A. Jaeger,
High brightness AlGaInP light-emitting diodes
IEEE J. Sel. Top. Quant. **8**, 321, 2002.
- [7] G. Binnig, H. Rohrer,
Scanning tunnel microscopy
Helvetica Physica Acta **55**, 726, 1982.

- [8] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel,
Surface studies by scanning tunnel microscopy.
Phys. Rev. Lett. **49**, 57, 1982.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel,
7x7 reconstruction on Si(111) resolved in real space
Phys. Rev. Lett. **50**, 120, 1983.
- [10] G. Binnig, H. Rohrer,
The scanning tunnel microscopy.
Sci. Am. **253**, 50, 1985.
- [11] W. Greulich, Editor,
Lexikon der Physik.
Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000.
- [12] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber,
Atomic force microscopy
Phys. Rev. Lett. **56**, 930, 1986.
- [13] U. Dürig, D.W. Pohl, F. Rohner,
Near field optical-scanning microscopy.
J. Appl. Phys. **59**, 3318, 1986.
- [14] E. Betzig, P.L. Finn, S.J. Weiner,
Combined shear force and near-field scanning optical microscopy.
Appl. Phys. Lett. **60**, 2484, 1992.
- [15] M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, H.K. Wickramasinghe,
Kelvin probe force microscopy
Appl. Phys. Lett. **58**, 2921, 1991.

- [16] M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, H.K. Wickramasinghe,
Surface investigation with a Kelvin probe force microscope
Ultramicroscopy **42**, 268, 1992.
- [17] Th. Glatzel, S. Sadewasser, R. Shikler, Y. Rosenwaks, M.Ch. Lux-Steiner,
Kelvin probe force microscopy on III-V semiconductors: the effect of surface defects on the local work function
Mat. Sci. Eng. B **102**, 138, 2003.
- [18] T. Takahashi, T. Kawamukai, S. Ono, T. Noda, H. Sakaki,
Kelvin probe force microscopy on InAs thin films on (110) GaAs substrates
Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3721, 2000.
- [19] A.K. Henning, T. Hochwitz, J. Slinkman, J. Never, S. Hoffmann, P. Kaszuba, Ch. Daghljan,
Two-dimensional surface dopant profiling in silicon using scanning Kelvin probe microscopy
J. Appl. Phys. **77**, 1888, 1995.
- [20] G. Lévêque, P. Girard, E. Skouri, D. Yarekha,
Measurements of electric potential in a laser diode by kelvin probe force microscopy
Appl. Surf. Sci. **157**, 251, 2000.
- [21] A.V. Ankudinov, V.P. Evtikhiev, E.Yu. Kotelnikov, A.N. Titkov,
Voltage distributions and nonoptical catastrophic mirror degradation in high power InGaAs/AlGaAs/GaAs lasers studied by Kelvin probe force microscopy
J. Appl. Phys. **93**, 432, 2003.
- [22] R. Shikler, T. Meoded, N. Fried, B. Mishori, Y. Rosenwaks,
Two-dimensional surface band of operating light emitting devices
J. Appl. Phys. **86**, 107, 1999.

- [23] R. Shikler, T. Meoded, N. Fried, Y. Rosenwaks,
Potential imaging of operating light-emitting devices using Kelvin force microscopy
Appl. Phys. Lett. **74**, 2972, 1999.
- [24] A. Kikukawa, S. Hosaka, R. Imura,
Silicon pn junction imaging and characterizations using sensitivity enhanced Kelvin probe force microscopy
Appl. Phys. Lett. **66**, 3511, 1995.
- [25] A. Doukkali, S. Ledain, C. Guasch, J. Bonnet,
Surface potential mapping of biased pn junction with kelvin probe force microscopy: application to cross-section devices
Appl. Surf. Sci. **235**, 507, 2004.
- [26] J. Lü, E. Delamarche, L.M. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer, H.-J. Güntherodt,
Kelvin Probe Force Microscopy on Surfaces: Investigation of the Surface Potential of Self-Assembled Monolayers on Gold
Langmuir **15**, 15, 1999.
- [27] J. Lü, L.M. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, E. Delamarche, L. Scandella,
Surface Potential Studies of Self-assembling Monolayers Using Kelvin Probe Force Microscopy
Surf. Interface Anal. **27**, 368, 1999.
- [28] A. Olbrich, B. Ebersberger, Ch. Boit, J. Vancea, H. Hoffmann,
A new AFM-based tool for testing dielectric quality and reliability on a nanometer scale
Microelectron. Reliab. **39**, 941, 1999.
- [29] M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich, A. Olbrich, B. Ebersberger,
Post-breakdown electrical characterization of ultrathin SiO₂ films with conductive

- atomic force microscopy*
Nanotechnology **13**, 388, 2002.
- [30] T. Hassenkam, K. Moth-Poulsen, N. Stuhr-Hansen, K. Norgaard, M.S. Kabir, T. Bjornholm,
Self-assembly and conductive properties of molecular linked gold nanowires
Nanoletters **4**, 19, 2004.
- [31] X.D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O.F. Sankey, A.L. Moore, D. Gust, G. Harris, S.M. Lindsay,
Reproducible measurement of single-molecule conductivity
Science **246**, 571, 2001.
- [32] M.J. Loiacono, E.L. Granstrom, C.D. Frisbie,
Investigation of charge transport in thin, doped sexithiophene crystals by conducting probe atomic force microscopy
J. Phys. Chem. B **102**, 1679, 1998.
- [33] T.W. Kelley, E.L. Granstrom, C.D. Frisbie,
Conducting Probe Atomic Force Microscopy: A Characterization Tool for Molecular Electronics
Adv. Mat. **22**, 261, 1999.
- [34] A.G. Nassiopoulou, V. Ioannou-Sougleridis, A. Zoy, A. Olzierski, N. Glezos,
Deposition, Self-alignment and Electrical Characterization of Nanoparticle Covered Microcrystals
First annual report, Technical Reports 2002-2003;
Technical report, NCSR “Demokritos“, Institute of Microelectronic, (Greece), 2003.
- [35] A.G. Nassiopoulou, V. Ioannou-Sougleridis, A. Zoy, N. Glezos,
Deposition, Self-alignment and Electrical Characterization of Nanoparticle Covered Microcrystals

- Second anual report; Technical Reports 2003-2004;
Technical report, NCSR “Demokritos“,Institute of Microelectronic, (Greece), 2004.
- [36] A. Zoy, A.G. Nassiopoulou, V. Ioannou-Sougleridis, M. Murugesan and B.D. Moore,
Electrical conductivity of au-nanoparticle-coated K_2SO_4 microcrystals deposited by dc trapping.
J. Phys.: Conf. Ser **10**, 105, 2005.
- [37] Q.-T. Do,K.D. Katzer, W. Mertin, W. Prost, F.J. Tegude,
Topology and Electrial Characterization of Nanoparticle Coated Microcristals
Second anual report; Technical Reports 2003-2004;
Technical report, University Duisburg-Essen, Faculty of Engineering, Dept. of Mate-
rials for Electrical Engineering, Dept. of Solit State Electronics, (Germany), 2004.
- [38] K.D. Katzer, W. Mertin, V. Khorenko, T. Do, W. Prost, F.J. Tegude,
Topology and Electrial Characterization of Nanoparticle Coated Microcristals
First anual report; Technical Reports 2002-2003;
Technical report, Gerhard-Mercator-University Duisburg, Faculty of Engineering,
Dept. of Materials for Electrical Engineering, Dept. of Solit State Electronics,
(Germany), 2003.
- [39] A. Leyk,
*Entwicklung eines Hochfrequenz-Rasterkraftmikroskop-Testsystems für die Untersu-
chung von Hochfrequenzbauelementen und -schaltungen*
Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, VDI Fortschrittberichte Reihe
8: Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik Nr. 694, 1998.
- [40] U.E. Behnke,
*Dynamische Spannungsmessungen an Submikrometerleitungen mittels der elektri-
schen Kraftmikroskopie*
Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, 2002.

- [41] MikroMasch,
Cantilevers & Gratings, September 2004,
10151 Tallin, Narva mnt. 13, Estonia
- [42] D. Sarid,
Scanning Force Microscopy
Oxford University Press, Rev. Edition, 1994.
- [43] J. Israelachvili,
Intermolecular and Surface Forces
Academic Press, 1991.
- [44] U. Hartmann,
Theory of the van-der-Waals microscopy
J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 465, 1991.
- [45] B. Geisler,
Rastersondenmikroskopie von DNA
Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1999.
- [46] D. Sarid,
Exploring Scanning Probe Microscopy with Mathematica
John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [47] U. Hartmann,
Theory of Noncontact Force Microscopy in Scanning Tunneling Microscopy III
Springer Series in Surface Science Vol. 29, 1993.
- [48] A. Gil, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baró,
Adsorbtion of water on solid surfaces studied by scanning force microscopy
Langmuir **16**, 5086, 2000.

- [49] G. Müller,
Electroluminescence
Semiconductors and Semimetals Vol. 64, 2000.
- [50] T. Gotszalk, P. Grabiec, I.W. Rangelow,
Piezoresistive sensors for scanning probe microscopy
Ultramicroscopy **82**, 39, 2000.
- [51] T. Itoh, T. Suga,
Piezoelectric sensor for detecting force gradients in atomic force microscopy
Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 334, 1994.
- [52] F.J. Giessible,
Atomic resolution on Si(111)-(7x7) by non-contact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork
Appl. Phys. Lett. **76**, 1470, 2000.
- [53] H.-J. Hug, R. Bennewitz E. Meyer,
Scanning Probe Microscopy: The lab on a tip
Springer Verlag, 2004.
- [54] G. Meyer, N.M. Amer,
Erratum: Novel optical approach to atomic force microscopy
Appl. Phys. Lett. **53**, 2400, 1988.
- [55] P. Eyben, D. Álvarez, M. Jurczak, R. Rooyackers, A. De Keersgieter, E. Augendre, W. Vandervorst,
Analysis of the two-dimensional dopant profile in a 90nm complementary metal oxide semiconductor technology using scanning spreading resistance microscopy
J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 364, 2004.
- [56] D. Álvarez, J. Hartwich, M. Fouchier, P. Eyben, W. Vandervorst,
Sub-5-nm-spatial resolution in scanning spreading resistance microscopy using full-

diamond tips

Phys. Appl. Lett. **82**, 1724, 2003.

- [57] D. Ban, E.H. Sargent, St.J. Dixon-Warren, I. Calder, A.J. Spring-Thorpe, R. Dworschak, G. Este, J.K. White,

Direct imaging of the depletion region of an InP p-n junction under bias using scanning voltage microscopy

Appl. Phys. Lett. **81**, 5057, 2002.

- [58] D. Ban, E.H. Sargent, St.J. Dixon-Warren, G. Grevatt, G. Pakulski, A.J. Spring-Thorpe, R. Streater, J.K. White,

Two-dimensional profiling of carriers in a buried heterostructure multi-quantum-well laser: Calibrated scanning spreading resistance microscopy and scanning capacitance microscopy

J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2126, 2002.

- [59] F.-J. Giessibl,

Progress in Atomic Force Microscopy

Habilitationsschrift, Universität Augsburg, 2000.

- [60] T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar,

Frequency modulation detection using high-Q-antilevers for enhanced force microscopy sensitivity

J. Appl. Phys. **69**, 668, 1991.

- [61] Th. Glatzel,

KelvinsondenKraftmikroskopie am Heteroübergang (Zn, Mg)O/Cu(In, Ga)(S, Se)₂–Chalkopyrit

Dissertation, Freie Universität Berlin, 2003.

- [62] Ch. Sommerhalter,

Kelvinsondenkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum zur Charakterisierung von

Halbleiter-Heterodioden auf der Basis von Chalkopyriten

Dissertation, Freie Universität Berlin, 1999.

- [63] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V.B. Elings,
Fractured polymer silica fiber surface studied by tapping-mode atomic force microscopy
Surf. Sci. Lett. **290**, L688, 1993.
- [64] R.W. Stark,
Dynamische und quasistatische Rasterkraftmikroskopie zur Materialcharakterisierung: Theorie und Experiment
Shaker Verlag, 2000.
- [65] S.N. Magonov, V. Elings, M.H. Whangbo,
Phase imaging and stiffness in tapping mode atomic force microscopy
Surf. Sci. Lett. **375**, L385, 1997.
- [66] J.P. Cleveland, B. Anczykowski, A.E. Schmid, V.B. Elings,
Energy dissipation in tapping mode atomic force microscopy
Appl. Phys. Lett. **72**, 2613, 1998.
- [67] W. Nolting,
Grundkurs Theoretische Physik: Elektrodynamik, Band 3.
Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen, 3. Auflage, 1993.
- [68] J.M.R. Weaver, D.W. Abraham,
High resolution atomic force microscopy potentiometry
J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1559, 1991.
- [69] S. Belaidi, P. Girad, G. Lévêgue,
Effect of the tip shape in the design of long distance electrostatic force microscopy
Microelectron. Rel. **37**, 1627, 1997.

- [70] S. Belaidi, P. Girad, G. Lévêgue,
Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy: Modelization and comparision with analytic expressions
J. Appl. Phys. **81**, 1023, 1997.
- [71] J. Colchero, A. Gil, A.M. Baró,
Resolution enhancement and improved data interpretation in electrostatic force microscopy
Phys. Rev. B **64**, 245403, 2001.
- [72] S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann, J. Berger,
Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface
Eur. Phys. J. B **2**, 5, 1998.
- [73] H.O. Jacobs, H.F. Knapp, S. Müller, A. Stemmer,
Surface potential mapping: A qualitative material contrast in SPM
Ultramicroscopy **69**, 39, 1997.
- [74] H.O. Jacobs, P. Leuchtman, O.J. Homan, A. Stemmer,
Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy
J. Appl. Phys. **84**, 1168, 1998.
- [75] F. Robin, H.O. Jacobs, O. Homan, A. Stemmer, W. Bächtold,
Investigation of the cleaved surface of a pin laser using Kelvin probe force microscopy and two-dimensional physical simulations
Appl. Phys. Lett. **76**, 2907, 2000.
- [76] R. Paul,
Halbleiterphysik
VEB Verlag Technik, Berlin, 1. Auflage, 1974.

- [77] S. Hudlet, M. Saint Jean, B. Roulet, J. Berger, C. Guthmann,
Electrostatic forces between a metallic tip and semiconductor surface
J. Phys. I France **4**, 1725, 1994.
- [78] S. Hudlet, M. Saint Jean, B. Roulet, J. Berger, C. Guthmann,
Electrostatic forces between a metallic tip and semiconductor surfaces
J. Appl. Phys. **77**, 3308, 1995.
- [79] F. Müller,
Simultane Messung elektrischer Größen mit Rastersondenverfahren
Shaker Verlag, 1998.
- [80] Lord Kelvin,
Contact electricity of metals
Philos. Mag **46**, 82, 1898.
- [81] L. Kronik, Y. Shapira,
Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications
Surf. Sci. Rep. **37**, 1, 1999.
- [82] P.M. Bridger, Z.Z. Bandic, E.C. Piquette, T.C. McGill,
Measurement of induced surface charges, contact potentials, and surface states in GaN by electric force microscopy
Appl. Phys. Lett. **74**, 3522, 1999.
- [83] S. Saraf, Y. Rosenwaks,
Local measurement of semiconductor band bending and surface charge using Kelvin probe force microscopy
Surf. Sci. **574**, 35, 2005.
- [84] F.M. Serry, K. Kjoller, J.T. Thornton, R.J. Tench, D. Cook,
Electric force microscopy, surface potential imaging, and surface electric modification

- with the atomic force microscopy (AFM)*
Technical report, **di** Digital Instruments, Santa Barbara, California, USA, 1999.
- [85] Ch. Sommerhalter, Th.W. Matthes, Th. Glatzel, A. Jäger-Waldau, M.Ch. Lux-Steiner,
High-sensitivity quantitative Kelvin probe microscopy by noncontact ultra-high-vacuum atomic force microscopy
Appl. Phys. Lett. **75**, 286, 1999.
- [86] T. Trenkler, P. DeWolf, W. Vandervorst, L. Hellemans,
Nanopotentiometry: Local potential measurements in complementary metal oxide semiconductor transistors using atomic force microscopy
J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 367, 1998.
- [87] T. Trenkler, R. Stephenson, P. Jansen, W. Vandervorst, L. Hellemans,
New aspects of nanopotentiometry for complementary metal oxide semiconductor transistors
J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 586, 2000.
- [88] P. De Wolf, R. Stephenson, T. Trenkler, T. Clarysse, T. Hantschel, W. Vandervorst,
Status and review of two-dimensional carrier and dopant profiling using scanning probe microscopy
J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 361, 2000.
- [89] A. Malavé, E. Oesterschulze, W. Kulisch, T. Trenkler, T. Hantschel, W. Vandervorst,
Diamond tips and cantilevers for the characterization of semiconductor devices
Diamond Relat. Mat. **8**, 283, 1999.
- [90] Y. Okada, M. Miyagi, K. Akahane, Y. Iuchi, M. Kawabe,
Self-organized InGaAs quantum dots on GaAs(311)B studied by conductive atomic force microscope tip
J. Appl. Phys. **90**, 192, 2001.

- [91] J. Oh, R.J. Nemanich,
Current-voltage and imaging of TiSi₂ islands on Si(001) surfaces using conductive-tip atomic force microscopy
J. Appl. Phys. **92**, 3326, 2002.
- [92] A. Breymesser,
Application of Scanning Kelvin Probe Microscopy for the Electrical Characterization of Microcrystalline Silicon Structures for Shotovoltaics
Dissertation, Technische Universität Wien, 2000.
- [93] T. Hochwitz,
Implementation, Characterization and Application of Scanning Kelvin Probe Force Microscopy
Dissertation, Thayers School of Engineering, Dartmouth College Hanover, New Hampshire, 1995.
- [94] U. Tietze, Ch. Schenk,
Halbleiter-Schaltungstechnik
Springer Verlag, 2002.
- [95] J. Itoh, Y. Tohma, T. Inoue, H. Yokoyama, K. Shimizu,
Fabrication of cantilever with ultrasharp and hight-aspect-ratio stylus for scanning maxwell-stress microscopy
Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 7176, 1994.
- [96] M. Nonnenmacher, J. Greschner, O. Wolter, R. Kassing,
Scanning force microscopy with micromachined silicon sensors
J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1358, 1991.
- [97] H.O. Jacobs, H.F. Knapp, A. Stemmer,
Practical aspects of Kelvin probe force microscopy
Rev. Sci. Instrum. **70**, 1756, 1999.

- [98] Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe,
Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Ångström scale
J. Appl. Phys. **61**, 4723, 1987.
- [99] M. Yasutake,
Improvement of Kelvin probe force microscopy (KFM) system
Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3403, 1995.
- [100] P. Girard,
Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors
Nanotechnology **11**, 485, 2001.
- [101] U. Huebner, W. Morgenroth, H.G. Meyer, T. Sulzenbach, B. Brendel, W. Mirande,
Downwards to metrology in nanoscal: Determination of the AFM tip shape with well-known sharp-edged calibrating structures
Appl. Phys. A **76**, 913, 2003.
- [102] J.S. Villarrubia,
Algorithms for Scanning Probe Microscopy Image Simulation, Surface Reconstruction and Tip Estimation
J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. **102**, 425, 1997.
- [103] T. Takahashi, S. Ono,
Tip-to-sample distance dependence of an electrostatic force in KFM measurements
Ultramicroscopy **100**, 287, 2004.
- [104] T. Usunami, M. Arakawa, S. Kisimoto, T. Mizutani, T. Kagawa,
Cross-sectional potential imaging of compound semiconductor heterostructure by Kelvin probe force microscopy
Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 1522, 1998.
- [105] K. Okamoto, Y. Sugawara, S. Morita,
The elimination of the artefact in the electrostatic force measurement using a novel

- noncontact atomic force microscope/electrostatic force microscopy*
Appl. Surf. Sci. **188**, 381, 2002.
- [106] S. Sadewasser, Ph. Carl, T. Glatzel, M.Ch. Lux-Steiner,
Influence of uncompensated electrostatic force on height measurements in non-contact atomic force microscopy
Nanotechnology **80**, 2979, 2004.
- [107] T. Shoita, K. Nakayama,
The Effect of an Electrostatic Force on Imaging a Surface Topography by Noncontact Atomic Force Microscope
Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 986, 2001.
- [108] Ioffe Physico Technical Institute, St. Petersburg (Russische Föderation),
Internet: www.ioffe.rssi.ru.
- [109] J.J. O'Shea, M.D. Camras, D. Wynne, G.E. Höfler,
Evidence for voltage drops at misaligned wafer-bonded interfaces of AlGaInP light-emitting diodes by electrostatic force microscopy
J. Appl. Phys. **90**, 4791, 2001.
- [110] M. Rostewitz,
Entwicklung eines Conductive-Atomic Force Microscope
Studienarbeit, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg, 2003.
- [111] A. Lochthofen,
Kontinuierliche Messdatenaufzeichnung mit einem C-AFM (Conductive-Atomie Force Microscope)
Studienarbeit, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg, 2004.
- [112] Nanosensors GmbH & Co. KG,
D-35578 Wetzlar-Blankenfeld, Im Amtmann 6, Germany,

Scanning Probes, 2001

- [113] J. Yeager, M. A. Hrusch-Tupta,
Low Level Measurements, 5th Edition
Keithley Instruments Inc., 1998.
- [114] M. Forshaw, K. Nikolic, D. Crawley, R. Stadler, B.D. Moore, M. Murugesan, D. Cunningham, J.-L. Martinez-Albertos, A. Nassiopoulou, A. Zoy, N. Glezos, S. Katsafouros, E. Tsoi, W. Prost, W. Mertin, K.-D. Katzer, Q.-T. Do, G. Bacher, V. Khorenko, F.J. Tegude,
Self-assembled building blocks for nanoscale computers
Final report 2002-2004. Technical report, ESCHER group:
University College London (UK), University of Strathclyde (UK), Institute of Microelectronics (Gr), University Duisburg-Essen (D), 2005.
- [115] H.-G. Kreusch,
Erweiterung eines Rasterkraftmikroskops zur Aufnahme von I/U-Messungen an nanoelektronischen Bauteilen
Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg.
- [116] B.D. Moore, J.-L. Martinez-Albertos, D. Cunningham,
Nanoparticle Coated Microcrystals
First annual report; Technical Reports 2002-2003;
Technical report, University of Strathclyde, Dept. of Pure & Applied Chemistry (Scotland, United Kingdom), 2003.
- [117] M. Kreiner, B.D. Moore, M.C. Parker,
Enzyme-coated micro-crystals: a 1-step method for high activity biocatalyst preparation
Chem. Commun. **12**, 1096, 2001.

- [118] M. Murugesan, D. Cunningham, J.-L. Martinez-Albertos, R.M. Vrcelj, B.D. Moore, *Nanoparticle-coated microcrystals*
Chem. Commun. **20**, 2677, 2005.
- [119] F.P. Zamborini, M.C. Leopold, J.F. Hicks, P.J. Kuleza, M.A. Malik, R.W. Murray, *Electron hopping conductivity and vapour sensing properties of flexible network polymer films of metal nanoparticles*
J. Am. Chem. Soc. **124**, 8958, 2002.
- [120] F.P. Zamborini, L.E. Smart, M.C. Leopold, R.W. Murray, *Distance-depended electron hopping conductivity and nanoscale lithography of chemically linked gold monolayer protected cluster films*
Anal. Chem. Acta **496**, 3, 2003.
- [121] B.D. Moore, M. Murugesan, J.-L. Martinez-Albertos, *Nanoparticle Coated Microcrystals*
Second anual report; Technical Reports 2003-2004;
Technical report, University of Strathclyde, Dept. of Pure & Applied Chemistry (Scotland, United Kingdom), 2004.
- [122] H. Landolt, R. Börnstein [Begr.], ed. by O. Madelung, *Work function data*, Volume 41,
Landolt-Börnstein Condensed matter Group III, New series III/24b 3.1.2.4.
Springer Verlag, 2001.
- [123] R.H. Chen, R.-J. Wang, T.M. Chen, C.S. Shern, *Studies on the dielectric properties and structural phase transistion of K₂SO₄-crystal*
J. Phys. Chem. Solids **61**, 519, 2000.
- [124] B.-K. Choi, Y.-H. Cho, H.-K. Lee, *Electrical conductivity and phase transistion studies on K₂SO₄-crystals*
J. Phys. Chem. Solids **54**, 197, 1993.

- [125] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T.J. Gmitter,
Ultrahigh spontaneous emission quantum efficiency, 99.7% internally and 72% externally, from AlGaAs/GaAs/AlGaAs double heterostructures
Appl. Phys. Lett. **62**, 131, 1993.
- [126] N.F. Gardner, H.C. Chui, E.I.Chen, M.R. Krames, J.W. Huang, F.A. Kish, S.A. Stockman, C.P. Kocot, T.S. Tan, N. Moll,
1.4x efficiency improvement in transparent-substrate $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ light-emitting diodes with thin active regions
Appl. Phys. Lett. **74**, 2230, 1999.
- [127] F.E. Schubert,
Light-emitting diodes
Cambridge University Press, Cambridge, 1st Edition, 2003.
- [128] R.M. Fletcher, C.P. Kuo, T.D. Osentowski, K.H. Huang, M.G. Craford, V.M. Robbins,
The growth and properties of high performance AlGaInP emitters using a lattice mismatched gap window layer
J. Electron. Mater. **20**, 1125, 1991.
- [129] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T.J. Gmitter, A. Scherer,
30% external quantum efficiency from surface textured, thin-film light-emitting diodes
Appl. Phys. Lett. **63**, 2174, 1993.
- [130] P. Altieri, A. Jaeger, P. Stauss, T. Pietzonka, K. Streubel,
Efficiency and reliability of AlGaInP-LEDs grown on germanium substrates
OSRAM Opto Semiconductors.
- [131] P. Altieri, A. Jaeger, R. Windisch, N. Linder, P. Stauss, R. Oberschmid, K. Streubel,
Color-dependent degradation of high-brightness AlGaInP-LEDs
OSRAM Opto Semiconductors.

- [132] P.A. Rosenthal, E.T. Yu, R.L. Pierson, P.J. Zampardi,
Characterization of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ heterojunction bipolar transistor structures using cross sectional scanning force microscopy
J. Appl. Phys. **87**, 1937, 2000.
- [133] M. Arakawa, S. Kishimoto, T. Mizutani,
Kelvin probe force microscopy for potential distribution measurement of cleaved surface of GaAs devices
Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1826, 1997.
- [134] G. Koley, M.G. Spencer, H.R. Bhangale,
Cantilever effects on the measurement of electrostatic potentials by scanning Kelvin probe microscopy
Appl. Phys. Lett. **79**, 545, 2001.
- [135] T. Mizutani, T. Usunami, S. Kishimoto, K. Maezawa,
Measurement of Contact Potential of GaAs pn-junctions by Kelvin Probe Force Microscopy
Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 4893, 1999.
- [136] R. Shikler, N. Fried, T. Meoded, Y. Rosenwaks,
Measuring minority-carrier diffusion length using Kelvin probe force microscopy
Phys. Rev. B **61**, 11041, 2000.
- [137] K.-D. Katzer, W. Martin, G. Bacher, A. Jaeger, K. Streubel,
Voltage drop in a $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ light-emitting diode probed by Kelvin probe force microscopy
App. Phys. Lett. **89**, 103522.
- [138] K.-D. Katzer, W. Martin, G. Bacher, A. Jaeger, K. Streubel,
Kelvin force microscopy on a $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ light-emitting diode
Proc. of SPIE **6134**, 613401, 2006.

- [139] D.W. Winston, R.E. Hayes,
Optoelectronic device simulation of bragg reflectors and their influence on surface-emitting laser characteristics
IEEE J. Quantum Electron **34**, 707, 1998.
Internet: www-ocs.colorado.edu/SimWindows/simwin.html; Bemerkung: Auf diese Webseite kann nicht mehr zugegriffen werden.
- [140] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L.R. Ram-Mohan,
Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloy
J. Appl. Phys. **89**, 5815, 2001.
- [141] I. Vurgaftman, J. R. Meyer,
Band parameters for nitrogen-containing semiconductors
J. Appl. Phys. **94**, 3675, 2003.
- [142] D. Geist,
Halbleiterphysik I
Uni-Text, Vieweg-Verlag, 1969.

Adressenverzeichnis

Institute, Universitäten:

- [Inst1] National Center for Scientific Research (NCSR) “Demokritos”,
Institute of Microelectronics
15310 Aghia Paraskevi Attikis, Terma Patriahou Greorion Street,
Griechenland.
- [Univ1] University College London (UCL),
Department of Physics and Astronomy, Image Processing Group.
London WC1E 6BT, Gower street, England GB.
- [Univ2] University of Strathclyde (UStrath),
Department of pure and applied Chemistry.
Glasgow G1 1XQ, Richmond street 16, Schottland GB.
- [Univ3] Universität Duisburg-Essen,
Lehrstuhl für Halbleitertechnologie
D-47048 Duisburg, Lotharstr. 65, Deutschland.
- [Univ4] Universität Duisburg-Essen,
Lehrstuhl für Werkstoffe der Elektrotechnik
D-47057 Duisburg, Bismarckstr. 81, Deutschland.

Firmen, Unternehmen:

- [Comp1] MikroMasch,
10151 Tallin, Narva mnt. 13, Estonia
Local Distributor: Anfatec, Schmidtstr. 63, D-08606 Oelnitz.
- [Comp2] Veeco, Santa Barbara, California, USA; Scanning Probe Microscopy
Local Distributor: Veeco Europe, Dynamostr. 19, D-68165 Mannheim,
Deutschland.
- [Comp3] Innovative Solutions Bulgaria; 1113 Sofia, Joliot Curie Str. 48, Bulgaria
Local Distributor: NanoAndMore, Steinbühlstr. 7, D-35578 Wetzlar,
Deutschland.
- [Comp4] Anfatec,
D-08606 Oelnitz, Schmidtstr. 63, Germany.
- [Comp5] Keithley Instruments, Cleveland, Ohio, USA,
Local Distributor: Keithley Instruments GmbH, Landsberger Str. 65,
D-82110 Germering, Deutschland.
- [Comp6] National Instruments Inc., Austin, Texas, USA,
Local Distributor: National Instruments Germany GmbH,
Konrad-Celtis-Str. 79, D-81369 München, Deutschland.
- [Comp7] Nanosensors GmbH & Co. KG,
D-35578 Wetzlar-Blankenfeld, Im Amtmann 6, Germany,
Local Distributor: NanoAndMore, Steinbühlstr. 7, D-35578 Wetzlar,
Deutschland
- [Comp8] OSRAM Opto Semiconductors GmbH,
D-93049 Regensburg, Wernerwerkstr. 2, Deutschland.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Dissertation von mir selbständig und nur unter Benutzung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt wurde.

Duisburg, den 18.10.2007

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Lehrstuhl für *Werkstoffe der Elektrotechnik* an der Universität Duisburg-Essen. Deswegen möchte ich mich an dieser Stelle besonders bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. G. Bacher für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit an seinem Lehrstuhl bedanken. Seine vielen Anregungen sowie die Diskussionen bei experimentellen und physikalische Fragestellungen haben zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen.

Herrn Dr.-Ing. W. Mertin danke ich herzlich für seine tatkräftige Unterstützung und die vielen fachlichen Anregungen während meiner gesamten wissenschaftlichen Tätigkeit am Lehrstuhl. Er schaffte es immer wieder bei mir das Feuer neu anzufachen, wenn die Experimente mal wieder nicht so richtig funktionieren wollten wie sie sollten.

Für die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats und die damit verbundene Mühe bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. F.-J. Tegude, dem Leiter des Lehrstuhls für *Halbleitertechnik und Halbleitertechnologie*.

Den Kollegen des Lehrstuhls für *Halbleitertechnik und Halbleitertechnologie*, insbesondere Herrn Dr.-Ing. W. Prost, Herrn Dr. rer. nat. V. Khorenko und Herrn Dipl.-Phys. T. Do danke ich für die gute Zusammenarbeit und die konstruktiven Ratschlägen bei der Durchführung des EU-Projektes.

Meinen Kollegen Herrn Dr.-Ing. C. Hartmann, Herrn Dipl.-Ing. F. Seifert und Herrn Dipl.-Ing. A. Lochthofen danke ich für die guten Vorschläge und die Diskussionen rund ums AFM.

Den Mitarbeiter des Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik, Frau K. Fehr, Herrn U. Rau

und Herrn H. Watzel möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für die Hilfsbereitschaft und die Unterstützung in technischen Fragen danken. Vor allem danke ich Herrn H. Lebeau für seine Kompetenz bei der Entwicklung und Realisierung des Kelvin-Reglers für das KPFM. Frau I. Schäl danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für *Werkstoffe der Elektrotechnik* danke ich für das hervorragende Arbeitsklima und die Kollegialität.

Den Mitarbeitern der Feinwerkmechanikwerkstatt, insbesondere Herrn J. Kaminski und Herrn G. Ruppik danke ich für die technische Unterstützung bei der Realisierung wichtiger Komponenten für das KPFM und CP-AFM.

Auch der EU-Kommission sei gedankt, die mich im Rahmen des Schwerpunktprogramms *Self-assembled building blocks for nanocomputer* finanziell unterstützte.

Ebenso danke ich der in Regensburg ansässigen Fa. OSRAM-Optosemiconductors GmbH, insbesondere bei Herrn Dr. A. Jaeger für die Präparation und Bereitstellung von LED-Proben für die Spannungsabfallanalyse-Experimente mit dem KPFM.

Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, die es überhaupt möglich gemacht haben, dass ich nach einem Elektrotechnikstudium noch ein Physikstudium dranhängen konnte und mir so den Weg zur Promotion ebneten. Sie nahmen es ohne zu Murren hin, dass ich zum dritten Mal in Folge mein Zimmer in ein Katastrophengebiet umwandelte und nur so über manche am Boden verstreute Aktenordner stolperten.

Wissenschaftlicher Werdegang

13.04.1965	geboren in Duisburg ledig Vater: Dipl.-Ing. Bertold Katzer Mutter: Helga Katzer
1972 - 1983	Grundschul- und Hauptschulausbildung
1983 - 1985	Fachoberschule mit einjährigem Betriebpraktikum bei Fa. Heinz Lorz Elektroinstalation und Anlagenbau
1985 - 1992	Elektrotechnikstudium an der Fachhochschule Niederrhein in Krefeld Schwerpunkt: Automatisierungstechnik Diplomarbeit bei Prof. Dr.-Ing. H. Weingarten Titel: <i>Reglerrealisierung für eine magnetisch gehobene Masse</i>
1993 - 2001	Physikstudium an der Gerhart-Mercator-Universität in Duisburg Schwerpunkt: Festkörperphysik, Oberflächenanalyse mit Rastersondenmikroskopie Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Kleemann Titel: <i>Optische Nahfeldmikroskopie an ferroelektrischen Domänen</i>
2002 - 2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für <i>Werkstoffe der Elektrotechnik</i> an der Universität Duisburg-Essen in Duisburg Bearbeitung eines EU-Projektes <i>ESCHER</i> -Elektrische Charakterisierung von Nanoparticle coated Microcrystals mit KPFM und CP-AFM -Entwicklung und Aufbau eines KPFMs und eines CP-AFMs Vorbereitungarbeiten für ein Industrieprojekt -Spannungsabfallanalyse an einer LED Vorbereitungarbeiten für laufendes SFB-Projekt -KPFM an Si-Nanopartikel Betreuung von 2 Studienarbeiten
seit 03/2007	Wissenschaftlicher Angestellter bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig Fachgebiet: 5 Fertigungsmesstechnik, Abt. 5.22 Maskenmesstechnik -Entwicklung und Aufbau eines 300mm-AFMs -Entwicklung Kantensensitiver Antastverfahren für EUV-Lithographiemasken